N° d'Ordre : 3
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6010

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Paul LE PETIT

DOCTEUR EN PHYSIQUE
(mention Spectronomie)

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE LA GLACE EN HYPERFRÉQUENCES

Soutenue le 1er Octobre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.
M. R. SERVANT, Professeur.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Maitre de Conférences.

- 1971 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0012

N° d'Ordre : 3
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 6010

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Paul LE PETIT

DOCTEUR EN PHYSIQUE
(mention Spectronomie)

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE LA GLACE EN HYPERFRÉQUENCES

Soutenue le 1er Octobre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Académie des Sciences.
M. R. SERVANT, Professeur.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Maître de Conférences.

- 1971 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE,
en témoignage de ma profonde gratitude.

A Monsieur le Professeur R. SERVANT,
en témoignage de ma profonde gratitude.

A ma femme

A mes enfants

A la mémoire de mon père

A mes parents

A tous les miens.

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire, sous la direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE.

Il m'est particulièrement agréable de lui exprimer ma profonde et très respectueuse gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de mes travaux.

Je suis infiniment reconnaissant envers Monsieur le Professeur R. SERVANT qui m'a initié à la spectronomie et à la technique des hyperfréquences et qui m'a permis d'effectuer dans son Laboratoire mes premiers travaux de recherche qui ont eu pour suite la présente étude.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Académie des Sciences et à Monsieur L. BABIN, Maître de Conférences, qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon Jury.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici Monsieur J. PEYRELASSE et Monsieur J.W.WEEVERS pour leur efficace collaboration.

Enfin, je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire et du Secrétariat pour leur aide efficace et leur dévouement.

S O M M A I R E

NOTATIONS UTILISEES ..... p. 5

INTRODUCTION ..... p. 9

CHAPITRE I - DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE, EN HYPERFREQUENCES p.13

- PROPAGATION DES ONDES TE DANS UNE LIGNE RENFERMANT UN DIELECTRIQUE ABSORBANT HOMOGENE ET ISOTROPE p.14
  - a) Propagation des ondes TE dans un guide circulaire p.17
  - b) Propagation des ondes TEM dans une ligne coaxiale p.22
- ONDES STATIONNAIRES DANS UN DIELECTRIQUE A PERTES REMPLISSANT LA LIGNE ... p.24
- IMPEDANCE REFLECTIVE D'UN DIELECTRIQUE COURT-CIRCUITE p.27
- PROCESSUS D'OBTENTION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE p.28
  - a) Taux d'ondes stationnaires en avant du diélectrique court-circuité p.28
  - b) Impédance d'ondes en un minimum d'amplitude du champ électrique p.29
  - c) Impédance réflective du diélectrique court-circuité p.30
  - d) Constante de propagation p.30
  - e) Permittivité complexe du diélectrique p.31

CHAPITRE II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL . Controle et mesures p.35

- DESCRIPTION GENERALE p.35
- CELLULE DE MESURES p.37
- JOINT THERMIQUE p.39
- FENETRE EN SILICE FONDUE p.40
- GUIDE THERMOSTATE p.40
- AZOTE GAZEUX SOUS PRESSION p.40
- DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT p.41
- TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON p.42
- CONTROLE DE LA DILATATION DU GUIDE p.42
- CONTROLE DES PERTES EN LIGNE p.43
- CONTROLE PERMANENT DE LA DERIVE DE L'OSCILLATEUR p.43
- MESURES DE d_m et de η p.44
- DISPOSITIF ANNEXE DE MESURES A FREQUENCE VARIABLE p.45

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ..... p. 49

A . GLACE MACROSCOPIQUE

1 . PREPARATION DES ECHANTILLONS ..... p. 49
2 . ALLURE GENERALE DES PHENOMENES ..... p. 50
3 . PHASE DE POSTCONGELATION ..... p. 53
4 . DISCONTINUITES DE LA DERIVEE dε'/dT ..... p. 56
a) Détermination des températures critiques ..... p. 60
b) Influence du taux d'irréversibilité ou du taux de contraintes ..... p. 61
c) Caractère aléatoire des phénomènes ..... p. 61
d) Disparition des températures critiques ..... p. 61
5 . PHENOMENES DE PREFUSION ..... p. 63

B . ECHANTILLONS OBTENUS A PARTIR DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES

1 . PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES ... p. 67
2 . PHENOMENES LIES A LA CRISTALLISATION DE LA SOLUTION ..... p. 68
3 . DETERMINATION DES TEMPERATURES CRITIQUES ..... p. 73
a) Echantillons provenant de solutions de formalité 0,01 F ..... p. 73
b) Echantillons provenant de solutions concentrées ..... p. 74
c) Disparition des températures critiques ..... p. 75
d) Caractère de généralité des phénomènes observés ..... p. 76
4 . PHENOMENES DE FUSION ET DE PREFUSION ..... p. 77
a) Fusion eutectique ..... p. 77
b) Préfusion eutectique ..... p. 78
c) Phénomènes précédant la fusion complète des échantillons ..... p. 79

C . DISPERSIONS D'EAU ET DE GLACE

1 . PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES ... p. 80
2 . ETUDE DES PHENOMENES CRITIQUES ..... p. 83
a) Détermination des températures critiques ..... p. 83
b) Influence de la fraction volumique de l'émulsion ..... p. 84
c) Comportement du support émulsionnant seul ..... p. 89

CHAPITRE IV - ANALYSE THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.. p. 93

I - DETERMINATION DES TEMPERATURES CRITIQUES ..... p. 93

II - INTERPRETATION DES TEMPERATURES CRITIQUES ..... p. 95

1 . Rappel concernant la surfusion de l'eau..... p. 95

2 . Comportement de la glace macroscopique ..... p. 96

3 . Comportement des émulsions d'eau et de glace ..... p. 97

4 . Solutions salines congelées p.100

III - INFLUENCE DU TEMPS SUR LES PHENOMENES OBSERVES p.104

1 . Cas de la glace macroscopique p.104

2 . Cas des solutions salines congelées p.105

IV - PHENOMENES DE PREFUSION p.106

V - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS p.108

1 . En fonction de la fraction volumique et de la fréquence p.108

2 . En fonction de la fraction volumique et de la température p.112

VI - PROPRIETES DE "L'EAU LIBRE" DANS LA GLACE p.121

VII - COHERENCE DES RESULTATS p.126

1 . Energie d'activation p.126

2 . Temps de relaxation p.127

3 . Saut d'énergie d'activation à une température critique p.128

CONCLUSION p.133

COURBES ET TABLEAUX p.139

BIBLIOGRAPHIE p.285

NOTATIONS UTILISEES

ε_o	permittivité du vide.
$\varepsilon = \varepsilon_o(\varepsilon' - j\varepsilon'')$	permittivité complexe du milieu.
$\varepsilon' - j\varepsilon''$	permittivité complexe relative du milieu.
ε'	permittivité du milieu.
ε''	"absorption" du milieu.
ε'_L	permittivité limite à la température de congélation.
μ_o	perméabilité du vide.
μ	perméabilité du milieu $\sim \mu_o$.
$\gamma_g = \alpha_g + j\,\beta_g$	constante de propagation guidée de l'onde dans le milieu considéré.
α_g	constante d'atténuation.
$\beta_g = 2\pi/\lambda_g$	constante de phase.
λ_o	longueur d'onde dans le vide.
λ_c	longueur d'onde de coupure.
λ_g	longueur d'onde de propagation guidée dans le milieu considéré.
$Z = j\omega\mu/\gamma$	impédance d'onde progressive.
Z_d	impédance d'ondes stationnaires à la distance d en avant du dioptre.
$z_d = Z_d/Z_i$	impédance d'ondes stationnaires relative au milieu i, à la distance d en avant du dioptre.
z	impédance réflective du dioptre.
ρ	coefficient de reflexion du dioptre.
ρ_d	coefficient de réflexion du dioptre, reportée à la distance d en avant de ce dioptre.
e	épaisseur de l'échantillon.
η	taux d'ondes stationnaires.
d_m	distance d'un minimum d'ondes stationnaires à la face d'entrée de l'échantillon (minimum d'amplitude du champ électrique).

T	température de l'échantillon.
T_c	température de congélation (rupture de la surfusion).
T_f	température de fusion.
T_{ec}	température de fin d'étalement de la congélation (les phénomènes de "postcongélation" sont observables dans l'intervalle de température T_c , T_{ec}).
T_{pf}	température à laquelle commencent les phénomènes de préfusion.
T_a , T'_a , ...	températures critiques auxquelles on observe des anomalies des propriétés diélectriques (discontinuités de ε' , $d\varepsilon'/dT$).
T_1 , T_2	températures situées dans l'intervalle (T_{pf} , T_f) et auxquelles se produisent les évolutions du type I et II.
T_{1r} , T_{2r}	valeurs de T_1 et T_2 pour les échantillons de "glace reformée".
T_E	température eutectique.
T_α	température de cristallisation (par rupture de la sursaturation) de la solution macroscopique en équilibre thermodynamique avec la glace.
$T_{\alpha'}$	température de cristallisation des inclusions de solution dans la glace.
T_ℓ	température limite de refroidissement.
ϕ	fraction volumique de phase dispersée.
τ	temps de relaxation de l'échantillon.
U	énergie d'activation de relaxation de l'échantillon.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire sur les liquides métastables et les solides obtenus par voie irréversible.

L'eau surfondue a fait, notamment, l'objet de nombreux travaux. Il en est de même des propriétés diélectriques, en basses fréquences, de la glace obtenue par rupture de surfusion. On a pu montrer (77) (39) que ces propriétés évoluent dans le temps et que l'étude cinétique de cette évolution est susceptible de fournir de précieuses indications sur la structure des phases solide et liquide.

La structure de l'eau est, en effet, encore mal connue. Les travaux de J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, qui ont révélé l'existence d'un ordre statistique à courte distance, ont permis de proposer plusieurs modèles (95). Ceux qui paraissent expliquer le plus grand nombre de propriétés physiques de l'eau sont le modèle quasi cristallin avec molécules d'eau interstitielles, celui des clathrates d'eau, édifices labiles dans lesquels se trouvent encagées des molécules ayant une rotation libre, et celui des agrégats fluctuants entourés de molécules libres (44) (99).

La glace, de son côté, ne présente pas un ordre tridimensionnel parfait. On sait qu'il existe des défauts ponctuels (51) (68) et on a pu observer, même dans les "monocristaux", des dislocations (60) et des microstructures (127) qui, selon W. DROST-HANSEN, pourraient,dans certains cas, être dues à des processus se produisant au sein de la phase solide. K. ITAGAKI, interprète les résultats de ses travaux en supposant la présence de "molécules d'eau libres" dans la glace ; H. S FRANK fait appel à l'existence d'agrégats fluctuants. On a aussi suggéré que la glace naturelle contient des inclusions d'eau salée (37) (126). Selon M. KOPP et N. H. FLETCHER, il apparaît un film pseudo liquide à la surface de la glace au-dessus de -5°C (±3°C). Pour J. D. BELL, R. W. MYATT et R. E. RICHARDS qui ont étudié tout récemment la glace par R M P, de 0°C à -20°C, il pourrait exister une véritable "phase liquide" dans la glace pure polycristalline.

On voit donc, en conclusion, que selon l'ensemble de ces auteurs, il existerait des édifices pseudo cristallins dans l'eau liquide et des "molécules d'eau libres" dans un échantillon de glace.

Or, la glace présente une bande d'absorption dipolaire DEBYE en basses fréquences et pour cette raison même, elle a généralement été étudiée à des fréquences inférieures au MHz. A notre connaissance, elle n'a été étudiée en hyperfréquences que par J. LAMB et A. TURNEY qui soupçonnaient une deuxième bande d'absorption. L'eau présente, au contraire, une bande d'absorption dipolaire DEBYE en hyperfréquences, mais elle a surtout été étudiée aux températures supérieures à 0°C (80) (121) (130) (128) (35).

Nous avons donc pensé que s'il existe au sein de la glace des "molécules d'eau libres", il doit être possible de les déceler en hyperfréquences, de même qu'il doit être possible de mettre en évidence des effets coopératifs de ces molécules, pourvu que la sensibilité de l'appareillage et la précision des mesures soient suffisantes. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier comparativement en hyperfréquences les propriétés diélectriques de l'eau et de la glace dans le même domaine de température, c'est-à-dire au-dessous de 0°C, à la pression atmosphérique.

Après nous être initié à la technique des hyperfréquences et avoir mis en évidence, à fréquence fixe et à température ambiante, pour l'obtention du troisième cycle de spectronomie, le passage de "l'eau liée" à "l'eau libre" à la surface de "microfibrilles" devant constituer les fibres de cellulose (82) (83), nous avons réalisé, au laboratoire, des dispositifs de mesures très précises fonctionnant à basse température et à fréquence variable.

Lors d'une série d'expériences préalables, nous avons étudié l'eau au voisinage de 0°C (84). Pour pouvoir étendre notre étude à de plus basses températures, nous avons été conduits à expérimenter sur les dispersions de gouttelettes au sein d'un support émulsionnant. Auparavant, afin de mieux connaître ces dispersions, nous avons dû effectuer diverses études préliminaires (85) (86) (87) (88), non rapportées ici, avec l'aide de A. FARRANDO, J. LECHENAUD et J. REESS qui ont préparé avec nous des thèses de 3° cycle.

Ainsi nous étions à même de pouvoir aborder l'étude comparative, en hyperfréquences, de la glace et de l'eau surfondue, dans un large domaine de températures.

Le travail que nous avons effectué par la suite, et que nous présentons ici, comprend deux parties :

- la première est relative à l'étude expérimentale de la glace pure macroscopique, de la glace macroscopique provenant de solutions aqueuses de NH_4Cl et de KCl concentrées ou diluées, et des dispersions d'eau et de glace.

- la deuxième consiste en une analyse théorique des résultats expérimentaux.

- CHAPITRE I -

DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE, EN HYPERFREQUENCES

DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE, EN HYPERFREQUENCES

Pour toutes les mesures de la permittivité de la glace effectuées à la fréquence fixe de 10 GHz, nous avons utilisé des guides circulaires. Ces derniers présentent généralement moins de pertes en ligne que les guides rectangulaires. De plus, le centrage des différents éléments du guide, la réalisation des cellules, la fabrication des joints thermiques soulèvent moins de difficultés.

Pour les mesures complémentaires effectuées à fréquence variable, nous avons utilisé des lignes coaxiales qui permettent de faire varier la fréquence dans de plus larges proportions que les guides circulaires ou rectangulaires.

Dans les deux cas, la méthode utilisée est celle du court-circuit. L'échantillon est placé à une extrêmité de la ligne, contre un court-circuit terminal. L'onde réfléchie sur l'échantillon interfère avec l'onde incidente en donnant un système d'ondes stationnaires.

L'étude de ce système d'ondes stationnaires permet de déterminer la permittivité complexe de l'échantillon.

Dans ce qui suit, nous rappelons les caractères généraux de la propagation des ondes transverses électriques dans une ligne circulaire et des ondes transverses électriques et magnétiques dans une ligne coaxiale renfermant un diélectrique absorbant. Nous étudions le système d'ondes stationnaires lorsque le diélectrique est placé contre le court-circuit terminal fermant la ligne. Nous en déduisons les notions d'impédance d'ondes stationnaires, de report d'impédance et d'impédance réflective d'un diélectrique court-circuité, qui conduisent à la détermination de la permittivité complexe de ce diélectrique.

PROPAGATION DES ONDES TE DANS UNE LIGNE RENFERMANT UN DIELECTRIQUE ABSORBANT HOMOGENE ET ISOTROPE

L'onde se propage suivant l'axe Oz de la ligne. Le diélectrique est homogène et isotrope et peut être caractérisé par sa permittivité complexe

$\varepsilon = \varepsilon_o (\varepsilon' - j\varepsilon'')$; ε_o est la permittivité du vide.

La constante de propagation de l'onde de pulsation ω dans la ligne renfermant ce diélectrique est :

$$\gamma_g \quad \alpha_g + j\,\beta_g$$

α_g et $\beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g}$ sont respectivement les constantes d'atténuation et de phase ;

λ_g est la longueur d'onde dans la ligne.

En écriture cissoïdale, le champ électrique et le champ magnétique peuvent alors se mettre sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E_o}(r,\theta)\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}$$

$$\vec{H} = \vec{H_o}(r,\theta)\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}$$

r , θ , z désignant les coordonnées cylindriques du point courant et $\vec{E_o}$ et $\vec{H_o}$ des vecteurs complexes fonctions de r et de θ.

Nous ne considérons que les ondes transverses électriques (TE). Le champ magnétique présente alors une composante longitudinale et nous pouvons écrire, en appelant $\vec{u}$ un vecteur unitaire porté par l'axe Oz :

$$\vec{E}_o = \vec{E}_T$$

$$\vec{H}_o = \vec{H}_T + H_z \vec{u}$$

On peut toujours considérer que H_z est une grandeur réelle, $\vec{E}_T$ et $\vec{H}_T$ représentant des vecteurs complexes.

L'équation de Maxwell Ampère s'écrit alors :

$$\overrightarrow{rot}\left[(\vec{H}_T + H_z \vec{u})\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}\right] = j\omega\varepsilon\,(\vec{E}_T)\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}$$

$$e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}\, \vec{rot}\,(\vec{H}_T + H_z \vec{u}) + \vec{grad}\,(e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}) \wedge (\vec{H}_T + H_z \vec{u}) = j\omega\varepsilon\,(\vec{E}_T)\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}$$

$$\vec{rot}\,(\vec{H}_T + H_z \vec{u}) - \gamma_g\, \vec{grad}\, z \wedge (\vec{H}_T + H_z \vec{u}) = j\omega\varepsilon \vec{E}_T$$

$$\vec{rot}\,(\vec{H}_T + H_z \vec{u}) - \gamma_g\, (\vec{u} \wedge \vec{H}_T) = j\omega\varepsilon \vec{E}_T$$

Cette relation entraîne :

$$\vec{rot}\ \vec{H}_T = 0 \qquad (1)$$

$$(\vec{grad}\ H_z + \gamma_g \vec{H}_T) \wedge \vec{u} = j\omega\varepsilon \vec{E}_T \qquad (2)$$

De la même façon, l'équation de Maxwell Faraday s'écrit :

$$\vec{rot}\ \vec{E}_T - \gamma_g\, (\vec{u} \wedge \vec{E}_T) = -j\omega\mu\ (\vec{H}_T + H_z \vec{u})$$

D'où :

$$\vec{rot}\ \vec{E}_T = -j\omega\mu\,(H_z \vec{u}) \qquad (3)$$

$$\gamma_g\, (\vec{u} \wedge \vec{E}_T) = j\omega\mu\, \vec{H}_T \qquad (4)$$

La relation (4) montre que $\overrightarrow{E_T}$ et $\overrightarrow{H_T}$ sont toujours perpendiculaires.

Le rapport $\frac{E_T}{H_T} = \frac{j\omega\mu}{\gamma_g}$ est constant ; il est indépendant du point considéré à l'intérieur de la ligne ; c'est l'impédance d'onde progressive dans la ligne renfermant le milieu considéré.

$$Z_g = \frac{E_T}{H_T} = \frac{j\omega\mu}{\gamma_g} \qquad (5)$$

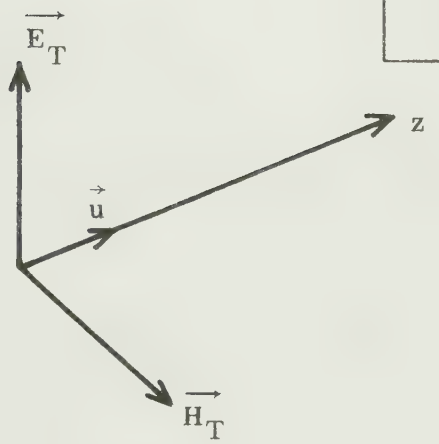


Figure 1

Lorsque le diélectrique n'est pas absorbant, Z_g est réel, les vecteurs $\overrightarrow{E_T}$ et $\overrightarrow{H_T}$ sont en phase et le trièdre $\overrightarrow{E_T}$, $\overrightarrow{H_T}$, $\vec{u}$ est direct.

Pour un diélectrique diamagnétique ou paramagnétique, μ est pratiquement égal à la perméabilité magnétique du vide μ_o.

$$Z_g = \frac{j\omega\mu_o}{\gamma_g}$$

L'équation de conservation du flux d'induction magnétique s'écrit :

$$\text{div } \vec{B} = 0 \qquad \text{soit ici} \qquad \text{div } \vec{H} = 0$$

que l'on peut écrire :

$$\text{div } (\overrightarrow{H_T}\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}) + \frac{\partial}{\partial z}(H_z\, e^{-\gamma_g z}\, e^{j\omega t}) = 0$$

$$\text{div } \overrightarrow{H_T} - \gamma_g H_z = 0 \qquad (6)$$

L'équation de conservation du flux d'induction électrique en l'absence de charge électrique s'écrit :

$$\text{div } \vec{D} = 0 \qquad \text{soit ici} \qquad \text{div } \vec{E} = 0$$

c'est-à-dire

$$\text{div } \overrightarrow{E_T} = 0 \qquad (7)$$

Ces considérations générales s'appliquent évidemment à tout mode de propagation transverse électrique.

Dans le paragraphe suivant nous les développons dans le cas de la propagation en guide circulaire.

Ensuite nous considérons le cas particulier des ondes, à la fois transverses électriques et magnétiques, pouvant se propager dans une ligne coaxiale.

a) Propagation des ondes TE dans un guide circulaire.

Dans ce cas où $(\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2)$ est différent de zéro, la combinaison des équations (2) et (4) permet d'écrire :

$$\overrightarrow{E_T} = \frac{j \omega \mu}{\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2} (\vec{u} \wedge \overrightarrow{\text{grad}}\ H_z) \qquad (8)$$

$$\overrightarrow{H_T} = \frac{-\gamma_g}{\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2} \overrightarrow{\text{grad}}\ H_z \qquad (9)$$

L'équation (6) peut alors se mettre sous la forme :

$$\Delta H_z + (\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2) H_z = 0 \qquad (10)$$

Supposons que le matériau constituant le guide soit un conducteur parfait. Le champ électrique en tout point intérieur y est nul. Le champ électrique de l'onde ne doit donc pas admettre de composante tangentielle dans le diélectrique au voisinage de la paroi intérieure du guide ; l'expression (8) de $\overrightarrow{E_T}$ montre que cette condition aux limites équivaut à exprimer que $\overrightarrow{\text{grad}}\ H_z$ est tangent à la paroi dans une section droite du guide, c'est-à-dire que :

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial r}\right)_{r = R} = 0 \qquad (11)$$

R étant le rayon de la section droite du guide.

On est ainsi conduit à chercher une intégrale de l'équation (10) qui satisfasse à la condition aux limites (11). L'expression de H_z nous permettra ensuite de déduire $\overrightarrow{E_T}$ et $\overrightarrow{H_T}$ des équations (8) et (9).

Remarquons tout d'abord que la constante $(\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2)$ est réelle (conséquence de l'équation (10)) et nécessairement positive.

On peut donc poser :

$$\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} \qquad (12)$$

λ_c est la longueur d'onde de coupure. En l'absence de diélectrique remplissant le guide, on voit facilement que la propagation ne peut se faire dans le guide que si la longueur d'onde λ_o dans le vide est inférieure ou égale à λ_c :

$$\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2 = j^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_g}\right)^2 + \varepsilon_o \mu_o \omega^2 = -\frac{4\pi^2}{\lambda_g^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_o^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}$$

L'équation (10) s'écrit donc :

$$\Delta H_z + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} H_z = 0$$

soit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 H_z}{\partial \theta^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} H_z = 0$$

Cherchons une solution à variables séparées de la forme :

$$H_z = f(r) \cdot g(\theta)$$

avec laquelle l'équation devient :

$$g\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} g \frac{df}{dr} + \frac{1}{r^2} f \frac{d^2 g}{d\theta^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} f \cdot g = 0$$

$$\frac{r^2}{f}\left[\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} f\right] + \frac{1}{g}\frac{d^2 g}{d\theta^2} = 0$$

Elle est équivalente à l'ensemble des 2 équations suivantes :

$$\frac{1}{g}\,\frac{d^2 g}{d\theta^2} = -n^2 \qquad (13)$$

$$\frac{r^2}{f}\left[\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{df}{dr} + \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}\,f\right] = n^2 \qquad (14)$$

La solution de l'équation (13) peut être mise sous la forme :

$$g = C\,\cos(n\theta)$$

en choisissant convenablement l'origine des angles θ dans le plan de section droite. La fonction $g(\theta)$ doit évidemment reprendre la même valeur quand θ augmente de 2π et, par conséquent, n doit être un nombre entier.

Nous pouvons écrire l'équation (14) sous la forme :

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{df}{dr} + \left(\frac{4\pi^2}{\lambda_c^2} - \frac{n^2}{r^2}\right) f = 0$$

En effectuant le changement de variable

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda_c} \qquad (15)$$

elle devient :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{x}\,\frac{df}{dx} + \left(1 - \frac{n^2}{x^2}\right) f = 0 \qquad (16)$$

On reconnaît l'équation de Bessel qui possède pour intégrale générale la combinaison linéaire des fonctions d'ordre n de Bessel et de Neumann :

$$f = A\,J_n(x) + B\,N_n(x)$$

A et B représentant des constantes.

Mais pour $r = 0$, la fonction de Neumann $N_n(x)$ devient infinie ; par conséquent $B = 0$ et la seule intégrale admissible est :

$$f = A\, J_n(x)$$

Nous obtenons donc finalement pour H_z une expression de la forme :

$$H_z = h_o \cos(n\theta)\, J_n\left(\frac{2\pi r}{\lambda_c}\right) \qquad (17)$$

La condition aux limites (11)

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial r}\right)_{r=R} = 0$$

devient :

$$J'_n\left(\frac{2\pi r}{\lambda_c}\right)_{r=R} = 0 \qquad (18)$$

Les racines de cette équation sont des quantités connues. Cette équation permet donc de déterminer les différentes valeurs possibles de λ_c .

Le mode de propagation qui correspond à la $p^{ième}$ racine de cette équation est désigné par le symbole $T\,E_{np}$

H_z étant connu, on en déduit $\overrightarrow{H_T}$ et $\overrightarrow{E_T}$ par les équations (8) et (9) :

$$\overrightarrow{H_T} = -\gamma_g \frac{\lambda_c^2}{4\pi^2} \overrightarrow{\text{grad}}\, H_z$$

En coordonnées cylindriques :

$$H_r = -\gamma_g \frac{\lambda_c^2}{4\pi^2} \frac{\partial H_z}{\partial r} = -\gamma_g \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \cos(n\theta)\, J'_n\left(\frac{2\pi r}{\lambda_c}\right)$$

$$H_\theta = -\gamma_g \frac{\lambda_c^2}{4\pi^2} \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} = \gamma_g \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o\, n \sin(n\theta) \frac{J_n\left(\frac{2\pi r}{\lambda_c}\right)}{\left(\frac{2\pi r}{\lambda_c}\right)}$$

$$\vec{E_T} = - \frac{j\omega\mu}{\gamma_g} (\vec{u} \wedge \vec{H_T})$$

soit :

$$E_\theta = j\omega\mu \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \cos(n\theta) J'_n (\frac{2\pi r}{\lambda_c})$$

$$E_r = j\omega\mu \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o n . \sin(n\theta) \frac{J_n (\frac{2\pi r}{\lambda_c})}{(\frac{2\pi r}{\lambda_c})}$$

Pour le mode T E_{11} qui sera seulement considéré par la suite :

$$H_r = - \gamma_g \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \cos\theta J'_1 (\frac{2\pi r}{\lambda_c})$$

$$H_\theta = \gamma_g \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \sin\theta \frac{J_1 (\frac{2\pi r}{\lambda_c})}{(\frac{2\pi r}{\lambda_c})}$$

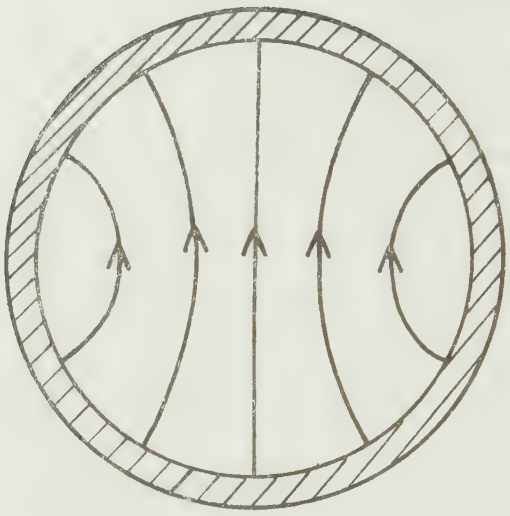
$$H_z = h_o \cos\theta J_1 (\frac{2\pi r}{\lambda_c})$$

$$E_r = j\omega\mu \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \sin\theta \frac{J_1 (\frac{2\pi r}{\lambda_c})}{(\frac{2\pi r}{\lambda_c})}$$

$$E_\theta = j\omega\mu \frac{\lambda_c}{2\pi} h_o \cos\theta J'_1 (\frac{2\pi r}{\lambda_c})$$

$$E_z = 0$$

Les tables donnant pour λ_c : $\lambda_c \sim 3,41\ R$



TE_{11}

Figure 2

b) Propagation des ondes T E M dans une ligne coaxiale.

Les ondes sont totalement transversales ; elles n'admettent plus de composante longitudinale du champ magnétique

$$H_z = 0$$

$$\overrightarrow{H_o} = \overrightarrow{H_T}$$

$$\gamma_g^2 + \varepsilon \mu \omega^2 = 0$$

$$\frac{1}{\lambda_c} = 0$$

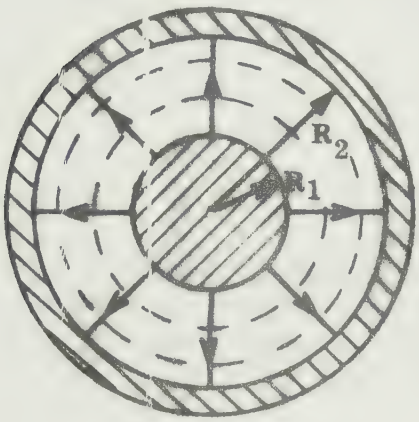
Les relations (2) et (4) sont alors identiques.

Les équations (3) et (7) s'écrivent :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \overrightarrow{E_T} = 0$$

$$\text{div}\ \overrightarrow{E_T} = 0$$

Dans un plan de section droite de la ligne, le champ électrique $\overrightarrow{E_T}$, défini par les mêmes équations qu'en électrostatique, dérive d'un potentiel scalaire V qui prend la même valeur en tous les points appartenant à un même conducteur ; la différence de potentiel entre les deux conducteurs ne dépend pas du plan de section droite considéré.



TEM

Figure 3

Dans le cas d'une ligne coaxiale constituée par deux conducteurs cylindriques coaxiaux de rayons R_1 et R_2 :

$$E_T = E_r = \frac{K}{r}$$

K représentant une constante dépendant de la différence de potentiel existant entre les deux conducteurs.

$$K = \frac{(V_1 - V_2)}{\text{Log } \frac{R_2}{R_1}}$$

En définitive :

$$E_T = E_r = \frac{(V_1 - V_2)}{\text{Log } \frac{R_2}{R_1}} \cdot \frac{1}{r}$$

$$H_T = H_\theta = \frac{\gamma_g}{j\omega\mu} \cdot \frac{(V_1 - V_2)}{\text{Log } \frac{R_2}{R_1}} \cdot \frac{1}{r}$$

ONDES STATIONNAIRES DANS UN DIELECTRIQUE A PERTES REMPLISSANT LA LIGNE

Les notions suivantes et les raisonnements qui conduisent à la détermination de la permittivité complexe du diélectrique, s'appliquent aussi bien à la propagation libre qu'à la propagation guidée ; ils s'appliquent donc en particulier à la propagation en ligne circulaire ou coaxiale.

Les diélectriques (1) et (2) remplissent la ligne et leur surface de séparation est confondue avec un plan de section droite de la ligne. Leurs permittivités sont respectivement ε_1 et ε_2. Pour l'onde de pulsation ω, les impédances d'ondes progressives et les constantes de propagation dans ces milieux sont respectivement Z_{1g} et Z_{2g}, γ_{1g} et γ_{2g}.

Une onde incidente de pulsation ω se propage dans le milieu (1) et se réfléchit sur le dioptre plan 1 - 2. On se propose de considérer le système d'ondes stationnaires formé dans le milieu (1), de définir l'impédance d'ondes stationnaires en un point quelconque et le report d'impédance d'un point à un autre.

Puisque le système d'ondes stationnaires se produit dans le milieu (1) à partir du dioptre, nous considérons un axe $\overrightarrow{Od}$ dont l'origine est sur le dioptre, la direction est celle de l'axe de la ligne, et le sens est celui de l'onde réfléchie. Nous ne considérons ici que le champ magnétique transverse, mais pour alléger l'écriture nous ne mettons pas l'indice T après H. Nous ne mettons pas non plus le symbole des vecteurs puisque l'onde incidente et l'onde réfléchie admettant, en chaque point, même direction de champs électriques et même direction de champs magnétiques.

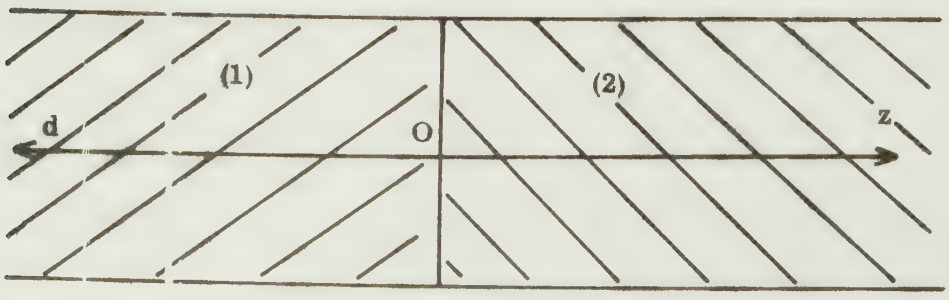


Figure 4

Dans ces conditions, le champ électrique et le champ magnétique transverse de l'onde incidente dans le milieu (1) s'écrivent :

$$E_1 = E_o(r,\theta)\, e^{\gamma_{1g} d}\, e^{j\omega t}$$

$$H_1 = \frac{E_o(r,\theta)}{Z_{1g}}\, e^{\gamma_{1g} d}\, e^{j\omega t}$$

Pour l'onde réfléchie, nous avons des expressions de la forme :

$$E'_1 = \rho\, E_o(r,\theta)\, e^{-\gamma_{1g} d}\, e^{j\omega t}$$

$$H'_1 = \frac{\rho\, E_o(r,\theta)}{-Z_{1g}}\, e^{-\gamma_{1g} d}\, e^{j\omega t}$$

ρ représentant un paramètre complexe que nous appelons "coefficient de réflexion du dioptre".

L'impédance d'ondes stationnaires en un point situé à une distance d du dioptre est, puisque les champs électriques ont même direction au point considéré, de même que les champs magnétiques transverses

$$Z_d = \frac{E_1 + E'_1}{H_1 + H'_1} = Z_{1g}\, \frac{e^{\gamma_{1g} d} + \rho\, e^{-\gamma_{1g} d}}{e^{\gamma_{1g} d} - \rho\, e^{-\gamma_{1g} d}}$$

On voit que cette impédance est indépendante de t et des coordonnées r et θ ; elle est la même en tout point d'une même section droite du guide.

On en déduit l'impédance relative au milieu (1), à la distance d du dioptre ; c'est l'impédance réflective du dioptre reportée à la distance d en avant de ce dioptre.

$$z_d = \frac{Z_d}{Z_{1g}} = \frac{1 + \rho\, e^{-2\gamma_{1g} d}}{1 - \rho\, e^{-2\gamma_{1g} d}}$$

Il est utile de définir également le coefficient de réflexion reporté à la distance d en avant du dioptre :

$$\rho_d = \frac{E'_1}{E_1} = \rho\, e^{-2\gamma_{1g} d}$$

Si bien que :

$$z_d = \frac{1 + \rho_d}{1 - \rho_d}$$

Pour $d = 0$, sur le dioptre, le coefficient de réflexion est ρ et l'impédance réflective est :

$$z = \frac{1 + \rho}{1 - \rho}$$

Posons $\rho = -e^{-2u}$

alors : $z = \text{th } u$

A une distance d du dioptre :

$$\rho_d = -e^{-2(u + \gamma_{1g} d)} = \rho \cdot e^{-2\gamma_{1g} d}$$

$$z_d = \text{th } (u + \gamma_{1g} d)$$

Autrement dit, si l'impédance réflective du dioptre est $\text{th } u$, l'impédance reportée à la distance d en avant du dioptre est $\text{th}(u + \gamma_{1g} d)$.

De façon plus générale, si l'impédance dans le plan A est $\text{th } W$, l'impédance reportée à la distance D en avant de ce plan est $\text{th}(W + \gamma_{1g} d)$.

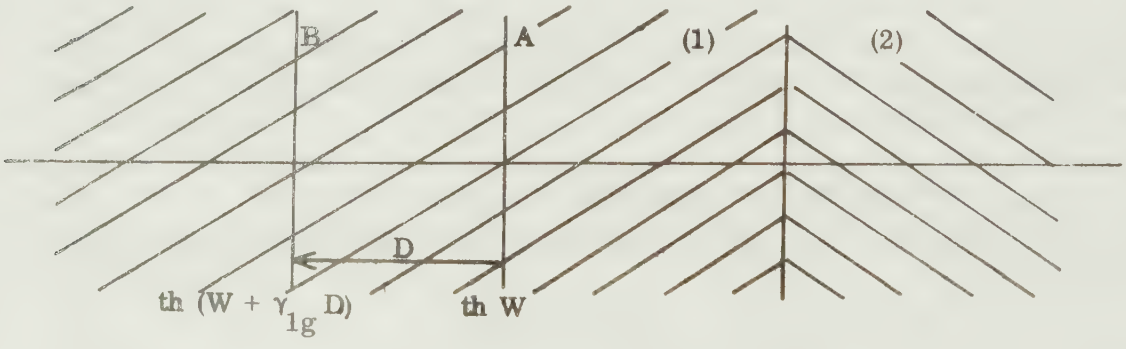
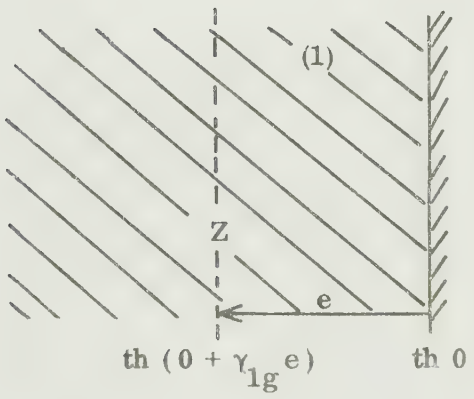


Figure 5

Cette formule générale du report d'impédance est à la base même de la méthode du court-circuit, ainsi que nous allons le voir ci-après.

IMPEDANCE REFLECTIVE D'UN DIELECTRIQUE COURT-CIRCUITE



Si le diélectrique (2) est remplacé par un conducteur parfait, l'impédance reportée à la distance e est, puisque sur le conducteur l'impédance est nulle :

$$\frac{Z}{Z_{1g}} = \text{th}\,(\gamma_{1g}\, e)$$

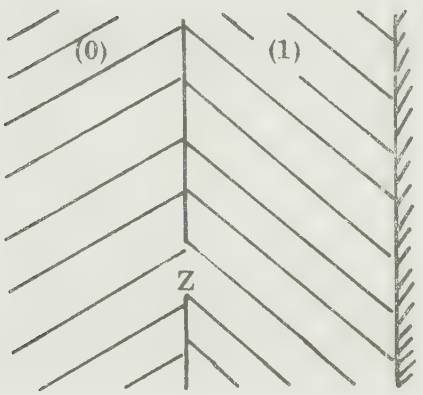


Figure 6

Si le diélectrique (1) est maintenant coupé parallèlement au court-circuit, à la distance e de ce dernier, l'impédance absolue de la face d'entrée du diélectrique est toujours Z , mais l'impédance réflective du diélectrique court-circuité est :

$$z = \frac{Z}{Z_{og}} = \frac{Z_{1g}}{Z_{og}}\ \text{th}\ (\gamma_{1g}\, e)$$

Z_{og} étant l'impédance d'onde progressive dans le milieu (O), c'est-à-dire dans l'air situé en avant du diélectrique court-circuité.

Ces considérations générales sur la propagation et les notions d'impédance d'ondes stationnaires, de report d'impédance et d'impédance réflective d'un diélectrique court-circuité, nous permettent maintenant d'indiquer la méthode de calcul de la permittivité complexe.

PROCESSUS D'OBTENTION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Il s'agit de déduire la permittivité complexe du diélectrique (1) de l'étude du système d'ondes stationnaires situé en avant de ce diélectrique court-circuité.

a) Taux d'ondes stationnaires en avant du diélectrique court-circuité.

On suppose que le milieu (O) , qui se trouve en avant du diélectrique court-circuité n'absorbe pas , ce qui est pratiquement le cas lorsque ce milieu est de l'air sec. La constante de propagation

$$\gamma_{og} = \alpha_{og} + j\,\beta_{og}$$

s'écrit donc $\gamma_{og} = j\,\beta_{og}$

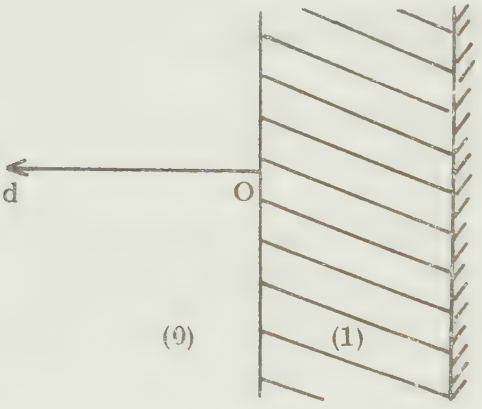


Figure 7

Alors le champ électrique en un point de coordonnées (r , θ , d) a pour module :

$$E = E_o(r,\theta)\, e^{j(\omega t + \beta_{og} d)} + \rho\, E_o(r,\theta)\, e^{j(\omega t - \beta_{og} d)}$$

Le coefficient de réflexion ρ de la face d'entrée de l'échantillon est généralement complexe :

$$\rho = \rho_o\, e^{j\varphi}$$

et par suite :

$$E = E_o(r,\theta)\, e^{j(\omega t + \beta_{og} d)} \left[1 + \rho_o\, e^{j(\varphi - 2\beta_{og} d)} \right]$$

$$|E|^2 = E_o^2(r,\theta) \left[1 + \rho_o^2 + 2\rho_o \cos(\varphi - 2\beta_{og} d) \right]$$

En un maximum d'amplitude du champ électrique

$$|E|_M = E_o(r,\theta) \cdot \left[1 + \rho_o\right]$$

En un minimum d'amplitude du champ électrique

$$|E|_m = E_o(r,\theta) \cdot \left[1 - \rho_o\right]$$

Le taux d'ondes stationnaires est défini par :

$$\eta = \frac{|E|_M}{|E|_m} = \frac{1 + \rho_o}{1 - \rho_o}$$

On voit qu'il est indépendant des coordonnées ; c'est donc une caractéristique du système d'ondes stationnaires dans le milieu non absorbant.

Nous verrons plus loin que la sonde de la ligne de mesure, associée à un détecteur, permet de faire un relevé du carré du module du champ électrique en tout point d'une droite $r = C^{te}$, $\theta = C^{te}$ qui est parallèle à l'axe de la ligne. Elle permet donc en particulier de calculer η .

b) Impédance d'ondes en un minimum d'amplitude du champ électrique :

En un minimum d'amplitude du champ électrique

$$\varphi - 2\beta_{og} d_m = -(2K + 1)\pi$$

$$\rho_m = \rho\, e^{-2j\beta_{og} d_m} = \rho_o\, e^{j(\varphi - 2\beta_{og} d_m)} = -\rho_o$$

$$z_m = \frac{1 + \rho_m}{1 - \rho_m} = \frac{1 - \rho_o}{1 + \rho_o} = \frac{1}{\eta}$$

L'impédance en un minimum d'amplitude du champ électrique est donc réelle et égale à $\frac{1}{\eta}$.

c) Impédance réflective du diélectrique court-circuité :

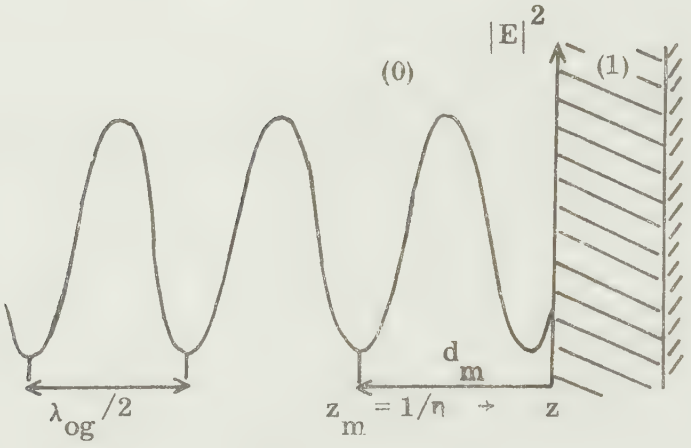


Figure 8

En un minimum : $z_m = \frac{1}{\eta} = \text{th}\, u$

L'impédance réflective de l'échantillon est donc :

$$z = \text{th}\,(u - \gamma_{og}\, d_m) = \frac{1 - j\,\eta\, \text{tg}\,(\beta_{og}\, d_m)}{\eta - j\, \text{tg}\,(\beta_{og}\, d_m)}$$

c'est-à-dire qu'elle est calculable (ou repérable sur le diagramme de Smith) à partir des valeurs de d_m , $\beta_{og} = \frac{2\pi}{\lambda_{og}}$ et η déterminées à l'aide de la ligne de mesures.

d) Constante de propagation.

Nous avons vu que l'impédance réflective du diélectrique (1) court-circuité est :

$$z = \frac{Z_{1g}}{Z_{og}}\, \text{th}\,(\gamma_{1g}\, e)$$

Or, l'impédance d'onde progressive peut se mettre sous la forme (5) $Z_g = \frac{j\,\omega\,\mu}{\gamma_g}$
Par conséquent, pour deux milieux non magnétiques :

$$\frac{Z_{1g}}{Z_{og}} = \frac{\gamma_{og}}{\gamma_{1g}} = \frac{j\,\beta_{og}}{\gamma_{1g}}$$

et $$z = \frac{j \beta_{og}}{\gamma_{1g}} \text{ th } (\gamma_{1g} e)$$

Soit $$- j (\gamma_{1g} e) \coth (\gamma_{1g} e) = \frac{\beta_{og} e}{z}$$

Or l'abaque de Lebrun donne précisément, dans un système de coordonnées cartésiennes (U , V) les courbes $g = C^{te}$ et $b = C^{te}$ se correspondant par l'équation.

$$- j (U + j V) \coth (U + j V) = g - j b$$

Le calcul de z permet donc de déterminer $\frac{\beta_{og} e}{z}$, g - j b , puis $U + j V = (\gamma_{1g} e)$, donc γ_{1g} .

e) Permittivité complexe du diélectrique.

La permittivité complexe relative du diélectrique est alors donnée par l'équation (12)

$$\gamma_{1g}^2 + \varepsilon \mu \omega^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}$$

$$\varepsilon' - j \varepsilon'' = - \frac{\lambda_o^2}{4\pi^2} \gamma_{1g}^2 + \frac{\lambda_o^2}{\lambda_c^2}$$

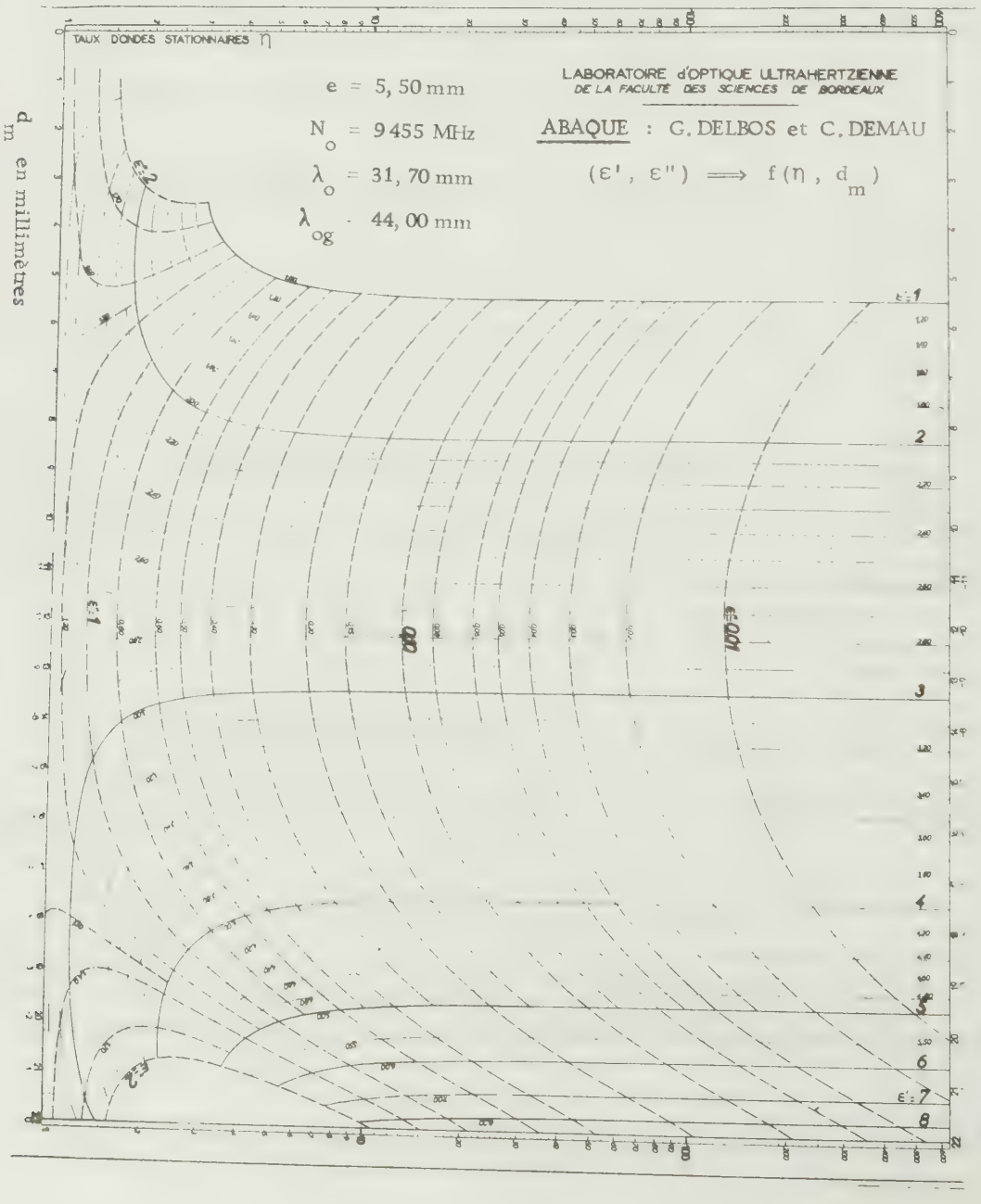
λ_o étant la longueur d'onde dans le vide ; $\frac{1}{\lambda_c} = 0$ pour le mode T E M se propageant le long de la ligne coaxiale.

Ces calculs pourraient donc être effectués à l'aide d'un diagramme

de Smith et des abaques de Lebrun ; mais ils seraient longs et surtout ils nécessiteraient une interpolation entre courbes.

Nous avons préféré les réaliser, après programmation, avec l'ordinateur du Centre de Calculs de la Faculté des Sciences de BORDEAUX. Nous remercions ici bien vivement G. MICHEL, Ingénieur à ce Centre, pour l'aide qu'il nous a apportée.

Les abaques de Delbos et Demau nous ont aussi permis , pour certaines expériences, de voir rapidement, et sans calculs, l'évolution d'une permittivité complexe, à température fixe. Ces abaques donnent directement, dans un repère de coordonnées cartésiennes d_m , η , les courbes $\varepsilon' = C^{te}$ et $\varepsilon'' = C^{te}$, à fréquence fixe, pour certaines épaisseurs d'échantillons, comme le montre la figure 9 suivante :



- C H A P I T R E II -

D I S P O S I T I F E X P E R I M E N T A L

CONTROLES ET MESURES

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

CONTROLES ET MESURES

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord brièvement les différents appareils utilisés pour l'étude de la glace à 10 GHz. Nous examinons ensuite les problèmes soulevés par une étude en fonction de la température et indiquons les solutions que nous avons retenues. Nous montrons ensuite comment s'effectuent les mesures. Enfin, nous décrivons succinctement le dispositif annexe de mesures à fréquence variable.

DESCRIPTION GENERALE

Le générateur est un Sivers Lab type PM 7008 X (8,2 - 12,4 GHz) dont la puissance de sortie, délivrée en guide rectangulaire, est de 80 mW à la fréquence utilisée, soit 10 GHz.

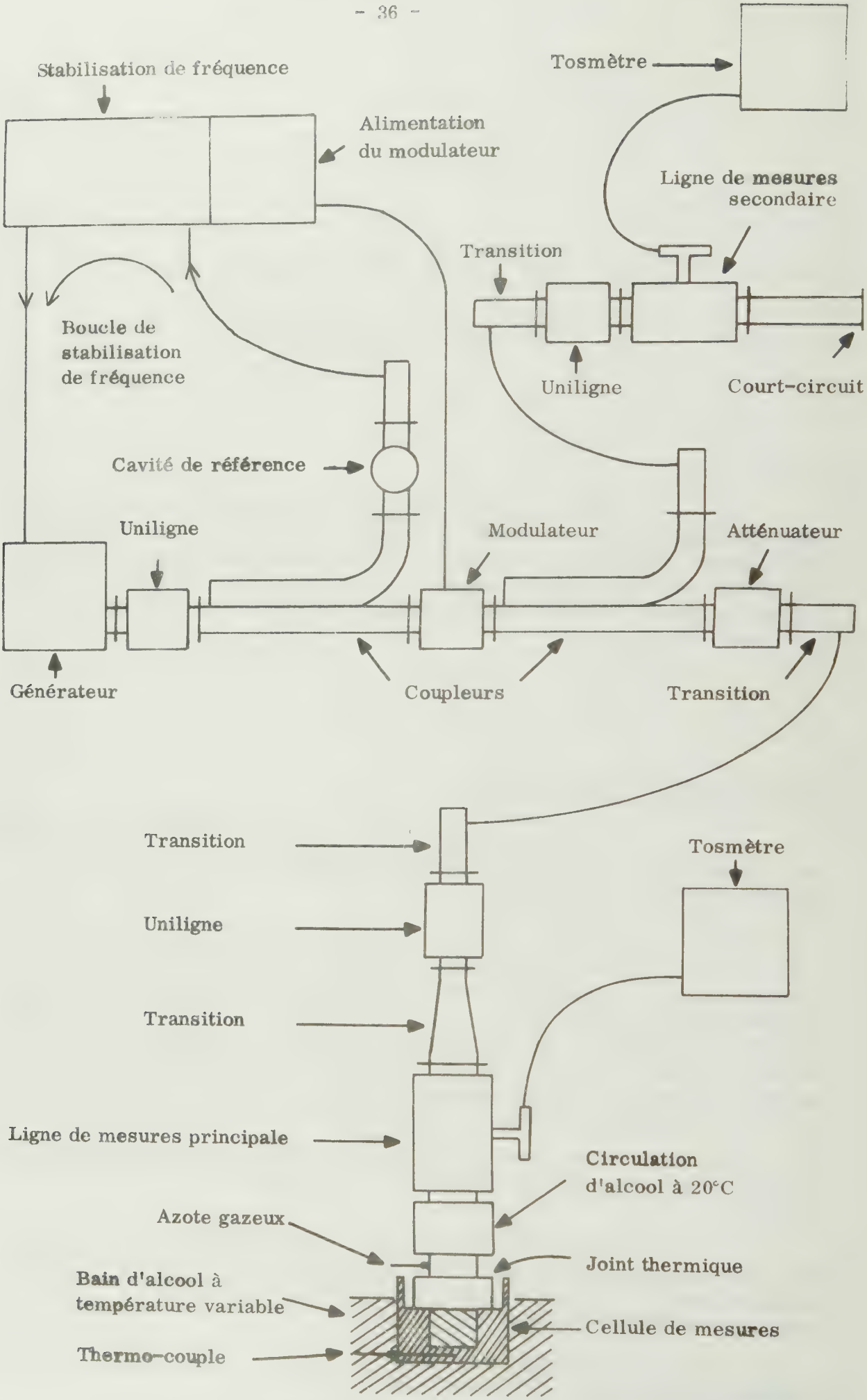
Un uniligne à ferrite assure le découplage du générateur.

Une partie de l'énergie incidente est prélevée à l'aide d'un coupleur directif à 10 db pour exciter une cavité résonnante jouant le rôle de discriminateur pour une stabilisation de fréquence. La cavité est un ondemètre Philips PP4300X thermostaté par une circulation d'alcool à 20°C. Le dispositif de stabilisation en fréquence est analogue à celui qui a été mis au point par Y. SERVANT, qui nous a aimablement fourni le schéma de câblage. Il a été réalisé au laboratoire par J.C. TEISSEIRE. La boucle de stabilisation est représentée sur la figure 10.

Un modulateur à ferrite, avec son alimentation, permet de moduler à 1 KHz la puissance de l'onde incidente, et par conséquent, d'utiliser un tosmètre.

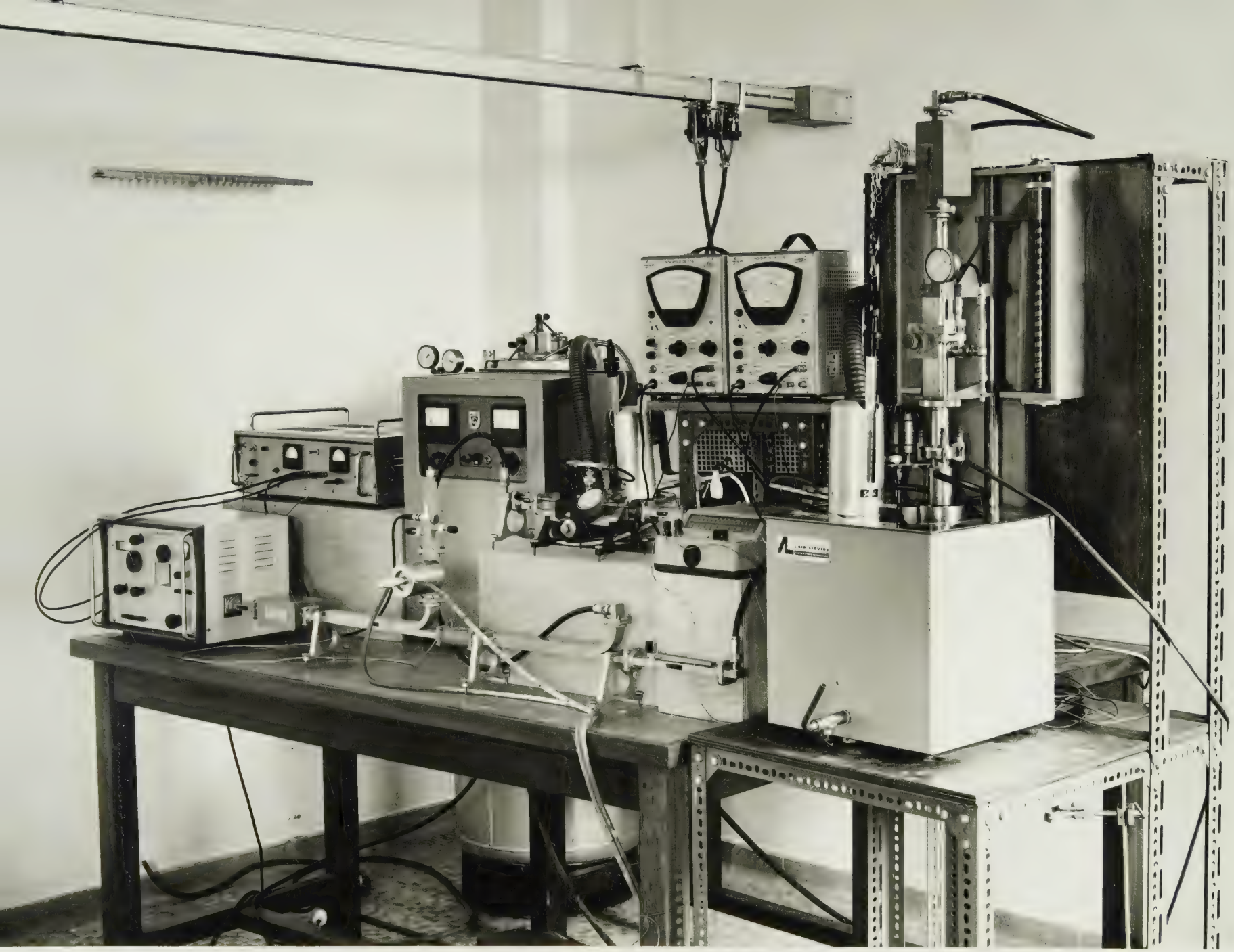
Un coupleur directif à 20 db permet encore de prélever une faible partie de la puissance pour l'envoyer sur une ligne secondaire. Cette ligne secondaire permet à tout instant de contrôler la fréquence de l'oscillateur et de tenir compte éventuellement de sa dérive.

On fait varier la puissance de l'onde se propageant dans le guide principal à l'aide d'un atténuateur variable.



DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Figure 10



Le passage du guide horizontal au guide vertical s'effectue à l'aide d'un câble coaxial et de deux transitions guide-coaxial.

Un deuxième uniligne de même type isole l'ensemble précédent de la ligne de mesure circulaire verticale.

Cette ligne de mesure, précédée bien entendu d'une transition guide rectangulaire-guide circulaire, est un prototype Philips. Son diamètre intérieur est de 25, 40 mm. Elle présente une fente, parallèle à l'axe du guide, dans laquelle peut se déplacer une sonde électrique.

Cette sonde est radiale et parallèle à l'antenne d'excitation du guide. Avec son dispositif de détection quadratique, elle permet de faire le relevé du carré du module du champ électrique le long de cette fente. Elle est solidaire d'un chariot dont le déplacement est commandé par une vis à crémaillère et une vis micrométrique ; ce déplacement est repéré sur un comparateur au 1/1 000 mm et de 2 mm de course ou sur un autre au 1/100 mm et de 3 cm de course. La tension, détectée par le cristal associé, est mesurée par un tosmètre Férisol type AG 201 ; c'est un microvoltmètre amplificateur sélectif fonctionnant à 1 KHz.

Nous trouvons enfin l'ensemble de la cellule de mesures et de ses accessoires. Nous avons nous-même spécialement conçu cette cellule pour les mesures à basse température des solides et des liquides ; nous en donnons la description ci-dessous. Cette cellule plonge dans un bain d'alcool à température variable.

Notons encore ici que l'ensemble des guides verticaux est mobile verticalement, ce qui permet de plonger ou de retirer facilement la cellule du bain d'alcool.

CELLULE DE MESURES.

La cellule de mesures monobloc est tournée dans un cylindre d'invar ou simplement de laiton. La cavité cylindrique circulaire de la cellule a une profondeur de 1 à 6 mm, généralement de 5, 20 mm pour l'étude de la glace.

Le choix de l'alliage dans lequel est fabriqué la cellule est fonction des variations de température qui lui sont imposées et de la profondeur de la cavité de la cellule. Le coefficient de dilatation linéaire de l'invar est de $10^{-6}/°C$ environ aux températures ordinaires ; celui du laiton est plus grand : $2.10^{-5}/°C$ environ, mais il est justement voisin de celui de la glace : 2 à 5 $10^{-5}/°C$ suivant les auteurs.

On voit que, de toutes façons, pour les variations de température utilisées ici, la contraction ou la dilatation d'une cellule en laiton est pratiquement négligeable dans nos expériences ; il en est de même de la contraction ou de la dilatation d'un échantillon de glace. Nous avons néanmoins vérifié que les

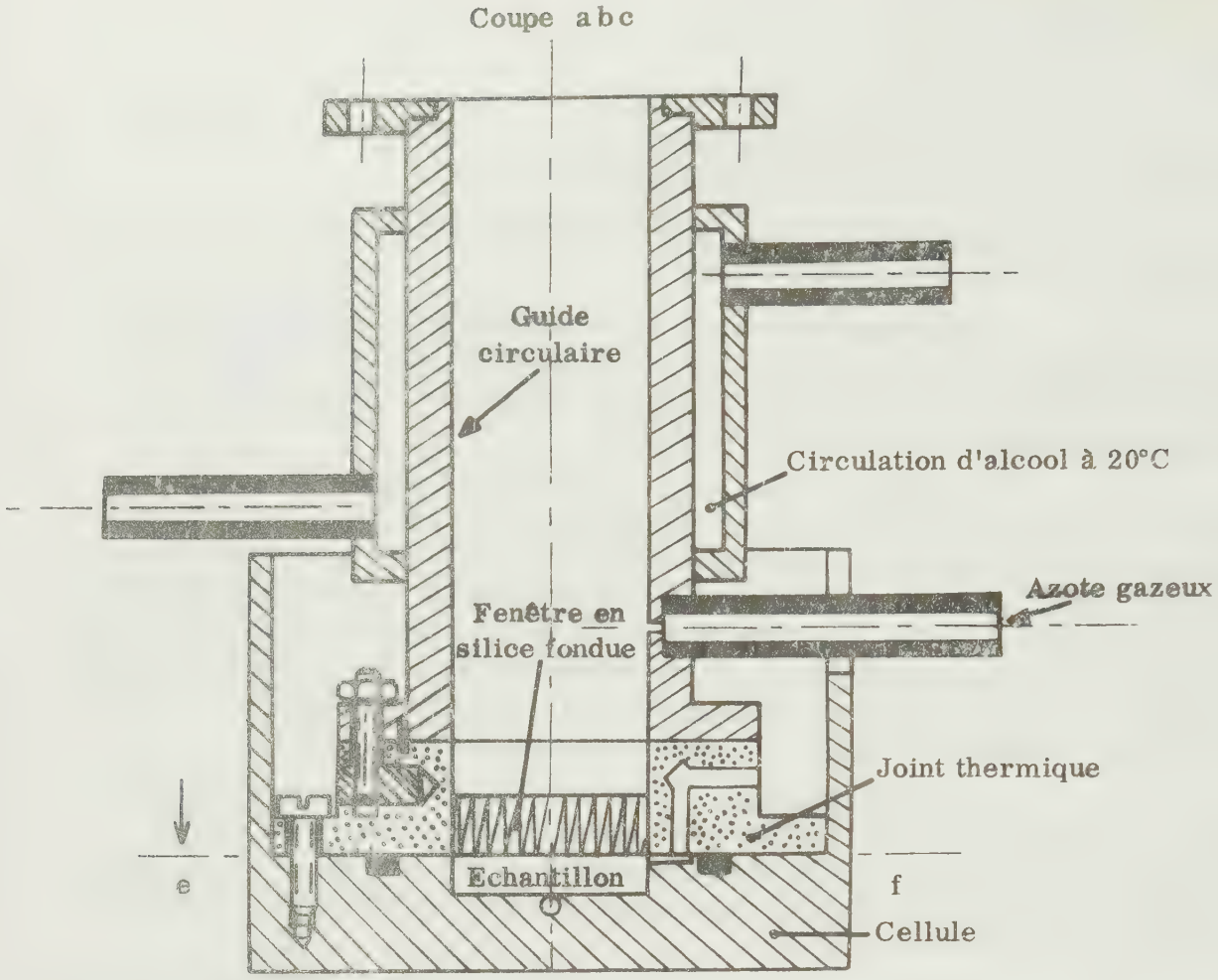


Figure 11

CELLULE DE MESURES

résultats obtenus avec les deux types de cellule sont les mêmes aux erreurs de mesure près.

Par contre, le choix de la profondeur de la cellule joue un rôle très important sur la précision des mesures de la permittivité complexe. Les abaques de DELBOS et DEMAU sont très significatifs à cet égard.

Quand l'absorption est faible, la permittivité réelle est déterminée avec le maximum de précision quand l'épaisseur de l'échantillon est voisine de 1/4 de la longueur d'onde guidée dans le diélectrique. A la fréquence de 10 GHz, et pour une permittivité relative réelle de 3 , valeur voisine de celle de la glace aux températures éloignées de la température de fusion, c'est une profondeur voisine de 5 mm qui permet d'obtenir le maximum de précision dans la mesure de ε' .

En outre, avec cette profondeur de cellule, les mesures de ε' et de ε'' de la glace sont pratiquement indépendantes, sauf au voisinage immédiat de la fusion : la valeur de ε' est liée à d_m ; la valeur de ε'' est liée à η .

Néanmoins, l'absorption de la glace, trop faible, est difficilement mesurable en hyperfréquences. Pour la mesurer avec précision, il faudrait augmenter considérablement l'épaisseur de l'échantillon, mais il apparaîtrait alors des différences de températures au sein de cet échantillon.

Nous avons donc choisi une cellule de 5,2 mm pour la plupart de nos mesures.

JOINT THERMIQUE.

Au-dessus de la cellule, un joint thermique isole l'échantillon de la ligne de mesures. Il "coupe" la conduction thermique entre la cellule et la ligne de mesures de telle sorte que cette dernière reste à la température ambiante alors que la cellule est portée à une température variable. Il est constitué par un élément de guide en céramique argenté sur le pourtour intérieur et sur les brides ; ainsi, la propagation des ondes est assurée par l'argenture, tandis que la conduction thermique se fait mal dans la masse de la céramique. Il comporte une tubulure qui, associée à une rainure tracée sur la cellule, met l'échantillon en communication avec l'atmosphère.

Nous n'avons pas toujours disposé de ce joint thermique qui est fragile et d'un prix de revient élevé.

FENETRE EN SILICE FONDUE.

A l'intérieur du joint thermique se trouve collé un disque de silice fondue, 1/2 longueur d'onde guidée, dont la face inférieure définit la face supérieure de l'échantillon. Dans le cas particulier où le liquide est versé dans la cellule jusqu'à l'obtention d'un ménisque débordant, le disque de silice permet de supprimer ce ménisque et le surplus de liquide s'échappe par la rainure puis par la tubulure précédemment décrites.

La silice fondue présente des propriétés intéressantes :

- sa permittivité $\varepsilon' = 3,80$ est pratiquement invariable avec la température.
- elle est transparente aux ondes hertziennes $\varepsilon'' \sim 0$ $\alpha_g \sim 0$
- elle est pratiquement indilatable : $5 . 10^{-7}/°C$
- elle est pratiquement isotrope.

Le disque de silice fondue, d'épaisseur égale à 1/2 longueur d'onde guidée, constitue donc dans le guide circulaire une "fenêtre transparente" idéale n'intervenant pas dans la détermination de l'impédance réflective de la face d'entrée de l'échantillon.

En outre, ce disque de silice, une fois poli, permet de voir par transparence l'échantillon situé juste au-dessous de lui.

En l'absence de joint thermique, il est placé dans un élément de guide semblable, mais réalisé dans de l'invar ou du laiton.

GUIDE THERMOSTATE.

Le joint thermique n'est pas parfait et si l'on refroidit la cellule jusqu'à -60°C, la ligne de mesure ne reste pas à la température ambiante. Pour la maintenir à la température ambiante, on introduit entre le joint thermique et la ligne de mesures un élément de guide thermostaté par une circulation d'alcool à 20°C.

AZOTE GAZEUX SOUS PRESSION.

A l'intérieur des guides, l'air contient toujours de la vapeur d'eau. Au cours d'un refroidissement, cette vapeur d'eau peut se condenser sur le disque de silice et sur les parois intérieures du guide : il n'est plus possible alors de faire des mesures correctes.

Pour éliminer ces condensations nous avons mis en oeuvre plusieurs procédés consistant à :

- faire le vide au-dessus du disque de silice,
- augmenter l'épaisseur du cylindre de silice jusqu'à n demi-longueurs d'ondes guidées,
- chasser l'air par une circulation d'azote gazeux sous pression.

Nous avons retenu ce dernier procédé pour des refroidissements allant jusqu'à -50°C environ. L'azote pénètre juste au-dessus du joint thermique et ressort par la fente de la ligne de mesures.

En fait, l'azote comprimé commercial contient toujours quelques traces de vapeur d'eau qu'il est difficile d'éliminer avec des pièges à azote, de l'anhydride phosphorique ou autres. En dessous de -50°C il peut alors apparaître une très légère condensation. A ces températures nous utilisons simultanément les deux derniers procédés. La hauteur du cylindre de silice correspond alors à 10 demi-longueurs d'ondes guidées.

Nous avons vérifié par ailleurs que les deux derniers procédés, utilisés simultanément, donnent les mêmes résultats au-dessus de -50°C .

DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT.

La cellule plonge dans un bain d'alcool refroidi et constamment agité, servant de volant thermique. Nous disposons de 2 systèmes de refroidissement :

- Le premier, un ensemble Secasi,permet de stabiliser chaque température à une valeur donnée, entre l'ambiante et -20°C. Le bain d'alcool subit des cycles de température d'amplitude 1/10 de degré et de durée 1 minute. Grâce à son inertie thermique la cellule est pratiquement insensible à ces variations de température. Ce système de stabilisation nous a permis d'étudier des cinétiques d'évolution de la permittivité à température fixe.

- Le deuxième dispositif, un appareillage de "l'Air Liquide", permet d'effectuer des mesures que nous appellerons "mesures dynamiques". Le bain d'alcool est refroidi par un serpentin dans lequel on envoie de l'azote liquide. Quand on supprime la circulation d'azote liquide dans le serpentin, la température diminue, puis se stabilise quelques instants avant d'amorcer une élévation due au réchauffement par l'atmosphère. Des envois successifs d'azote liquide permettent donc d'effectuer des mesures à chaque pseudo stabilisation de température. Le réchauffement par l'atmosphère est évidemment d'autant plus rapide que la température du bain d'alcool est plus basse. Il s'ensuit que les mesures sont d'autant moins précises que la température est plus basse.

TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON.

Pour le repérage de la température, nous utilisons un thermocouple associé à un galvanomètre.

Une soudure de ce thermocouple est placée dans une cavité aménagée à cet effet dans la cellule. L'écart de température entre cette soudure et l'échantillon peut être repéré à l'aide d'un autre thermocouple dont une soudure est glissée par la tubulure du guide ; il est inférieur au dixième de degré jusqu'à -8°C mais il peut atteindre quelques dixièmes de degré à -60°C.

Sur un calibre du galvanomètre nous repérons la température à ± 1/10 de degré de 0 à -30°C ; sur un autre, nous la repérons à ± 1/3 de degré de 0 à -60°C.

CONTROLE DE LA DILATATION DU GUIDE.

Pour contrôler la dilatation du guide nous avons remplacé la cellule par un court-circuit que nous avons refroidi et réchauffé dans les mêmes conditions qu'une cellule. Le déplacement du train d'ondes stationnaires, fonction de la température, représente finalement le déplacement de la face d'entrée de l'échantillon quand la cellule est placée. De -10°C à -60°C les figures suivantes montrent que ce déplacement est de 4/100 mm en présence de joint thermique et de 8/100 mm en son absence.

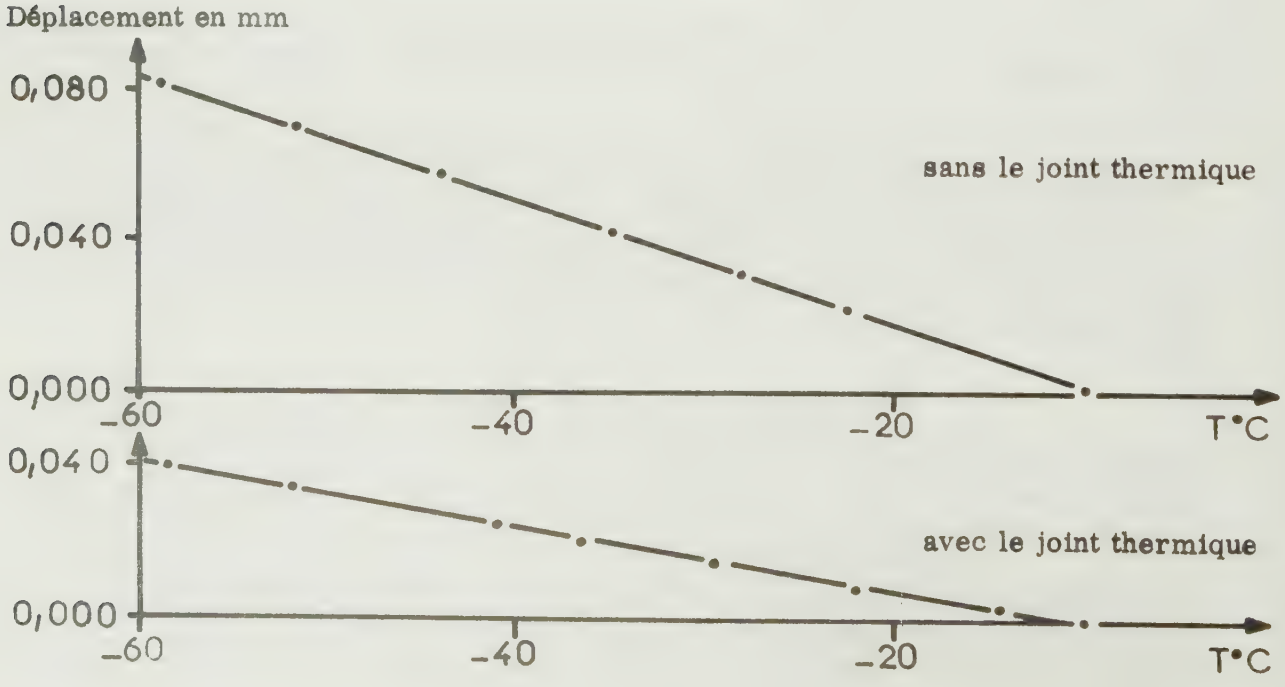


Figure 12

CONTROLE DES PERTES EN LIGNE

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est choisie convenablement et que l'absorption de ce dernier est très faible, sa permittivité réelle est mesurée avec d'autant plus de présision que le taux d'ondes stationnaires est élevé ; ce dernier est lui-même d'autant plus élevé que les pertes en ligne sont faibles.

D'autre part, pour déceler une absorption très faible de l'échantillon, il est nécessaire qu'elle soit au moins comparable aux pertes en ligne : on peut alors la déterminer correctement en effectuant "la correction du taux d'ondes stationnaires".

On peut évaluer les pertes en ligne après avoir mesuré, au niveau du mesureur d'ondes stationnaires, le taux d'ondes stationnaires avec la cellule terminale vide ; ce taux d'ondes stationnaires ν_c est d'autant plus élevé que les pertes en ligne sont plus faibles.

Précisément ν_c n'est pas mesurable avec notre appareillage Le taux d'ondes stationnaires maximum mesurable avec notre appareillage est de 200 ($\pm$ 30), c'est-à-dire que ν_c est supérieur à 200.

CONTROLE PERMANENT DE LA STABILITE EN FREQUENCE DE L'OSCILLATEUR.

En raison des faibles variations de permittivité intervenant dans notre étude, il était nécessaire de s'assurer continuellement que la stabilité en fréquence de l'oscillateur était suffisante.

Effectivement, avec notre dispositif, la dérive n'est généralement pas mesurable au cours d'une journée : elle serait inférieure à $\Delta\nu/\nu = 10^{-6}$ (122)

Cependant, la pièce dans laquelle nous effectuons les mesures n'étant pas thermostatée, elle est parfois supérieure à cette valeur. Dans ce cas, en omettant de tenir compte de cette dérive, on commettrait des erreurs sur les valeurs des longueurs d'ondes et de la distance d'un minimum à la face d'entrée de l'échantillon. Mais, dans notre montage, la sonde se trouve placée à 16 demi-longueurs d'ondes guidées de la face d'entrée de l'échantillon si bien que, dans le cas de ces faibles dérives, les erreurs commises sur les valeurs des longueurs d'ondes peuvent être négligées par rapport à l'erreur commise sur la distance à la face d'entrée de l'échantillon du minimum repéré à l'aide de la sonde.

Pour calculer la distance d_m d'un minimum d'ondes stationnaires à la face d'entrée de l'échantillon, on devrait repérer simultanément (c'est-à-dire pour la même valeur de la fréquence) la position x_1 d'un minimum avec l'échantillon et la position x'_1 d'un minimum lorsque la face d'entrée de l'échantillon est remplacée par un court-circuit : $d_m = x_1 - x'_1$. Il n'est pas possible évidemment de repérer directement et simultanément x_1 et x'_1.

Nous avons donc utilisé une deuxième ligne de mesures pour l'excitation de laquelle une partie de l'énergie est prélevée sur la ligne principale. Elle est terminée par un court-circuit et maintenue à la température ambiante. Une fois pour toutes, nous avons procédé au repérage simultané de x'_1 et de la position x'_2, dans la ligne secondaire, d'un minimum situé à un même nombre de demi-longueurs d'ondes guidées du court-circuit terminal. Par la suite une dérive de l'oscillateur se traduit par la variation de x'_2 qui est, dans ces conditions, identique à la variation de x'_1 qu'on ne mesure pas. Nous avons donc utilisé cette ligne secondaire pour avoir indirectement, à tout instant, les vraies valeurs de x_1 et de x'_1, c'est-à-dire la vraie valeur de d_m, dans le cas d'une dérive appréciable.

Bien entendu, on pourrait contrôler de façon plus précise le facteur de stabilité en fréquence de l'oscillateur : il suffirait d'augmenter la longueur de la ligne secondaire ou d'utiliser un compteur électronique, mais ce n'était pas nécessaire dans notre cas.

MESURES DE d_m ET DE n.

Le chapitre précédent indique les paramètres qui doivent être mesurés pour pouvoir procéder au calcul de la permittivité complexe de l'échantillon placé dans la cellule. La fréquence se lit directement sur le générateur ou sur l'ondemètre. La longueur d'onde guidée se déduit de la distance qui sépare deux minima d'ondes stationnaires La profondeur de la cellule est égale au déplacement du trains d'ondes stationnaires quand on remplace la cellule vide par un court-circuit.

A fréquence fixe les seuls paramètres variables sont d_m et n. Nous venons d'indiquer comment il faut mesurer d_m. Il reste simplement à préciser comment on mesure le taux d'ondes stationnaires n : quand ce dernier est inférieur à 30, le tosmètre donne directement sa valeur, après tarage, lorsque la réponse du détecteur est quadratique ; quand il est supérieur à cette valeur, on utilise la méthode du double du minimum qui conduit à utiliser l'expression :

$$n = \frac{\lambda_{og}}{\pi(\Delta d)}$$

(Δd) étant alors le déplacement minimum à donner à la sonde pour que la déviation de l'appareil de mesures passe de l'une à l'autre des valeurs doubles de celle obtenue au minimum d'ondes stationnaires considéré.

DISPOSITIF ANNEXE DE MESURES A FREQUENCE VARIABLE.

Pour les mesures complémentaires effectuées à fréquence variable à l'aide d'une ligne coaxiale, nous avons vu que la méthode de mesures et le calcul de la permittivité complexe de l'échantillon restent les mêmes.

Pour couvrir le domaine de fréquence allant de 500 MHz à 9 000 MHz, nous avons utilisé les oscillateurs Férisol SHF types OS 601 et OS 501 avec l'alimentation SCF 300 A , un générateur Sivers Lab type PM 7008 S, et les oscillateurs UHF Férisol types OS 301 et OS 201 avec l'alimentation SCF 201.

Un uniligne, un ondemètre et un atténuateur constituent les éléments suivants du banc de mesures.

Viennent ensuite la ligne de mesures General Radio type 900 LB, d'impédance caractéristique 50 Ω , de diamètres utiles 14,287 mm et 6,204 mm, avec le tosmètre Ferisol type AG 201.

Enfin, la cellule de mesures que nous avons nous-même spécialement conçue pour l'étude des liquides et solides à basse température (Figure 13).

Cette cellule est entièrement démontable. L'échantillon est placé dans une douille interchangeable ; pour modifier son épaisseur ou remplacer sa face d'entrée par un court-circuit, il suffit de changer simplement cette douille. Son refroidissement est assuré par une circulation d'alcool se faisant dans une chambre qui se visse sur les douilles précédentes. Le court-circuit, maintenu à l'aide du presse court-circuit, est muni d'une tubulure qui, associée à une rainure, permet l'évacuation de l'air et, éventuellement,du surplus de liquide versé initialement dans la cellule placée alors verticalement.

Le tube en silice fondue, délimitant la face d'entrée de l'échantillon, est collé sur les conducteurs coaxiaux ; pour les fréquences pour lesquelles son épaisseur correspond à n demi-longueurs d'ondes guidées, il n'intervient pas dans la détermination de l'impédance réflective de la face d'entrée de l'échantillon. La deuxième circulation d'alcool, en série avec la précédente, permet une meilleure définition de la température de l'échantillon.

De l'azote gazeux sous pression permet d'éviter les condensations pouvant se produire en avant de l'échantillon au cours du refroidissement. Le découplage thermique entre la cellule et la ligne de mesures est assuré par une circulation d'alcool à 20°C.

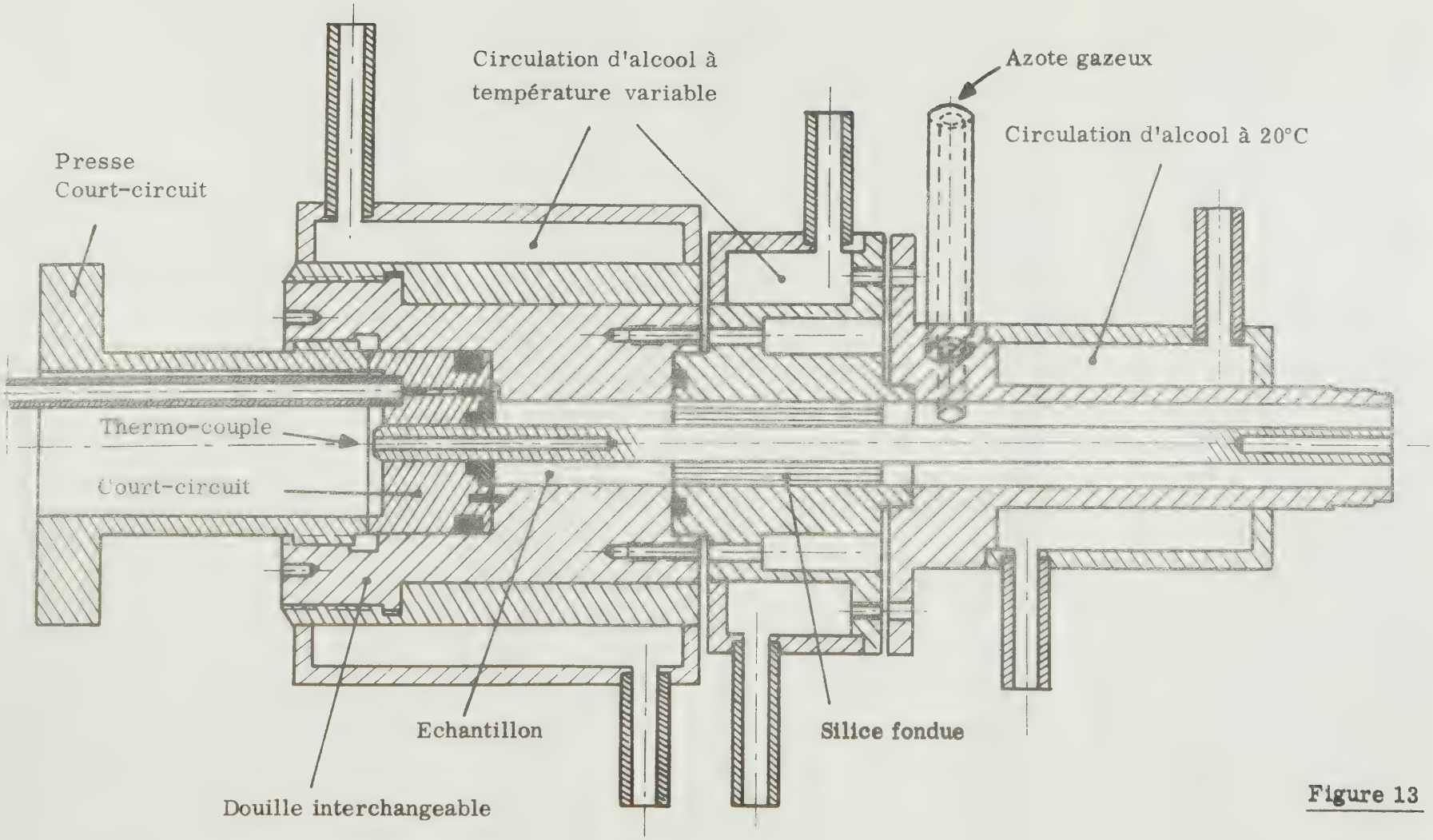


Figure 13

CELLULE DE MESURES COAXIALE

- CHAPITRE III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. GLACE MACROSCOPIQUE

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les échantillons sont préparés avec de l'eau permutée mais les phénomènes observés sont identiques si l'on remplace l'eau simplement permutée par de l'eau permutée et bidistillée.

La cellule, incomplètement remplie d'eau, est refroidie jusqu'à ce que la congélation se produise. Celle-ci intervient généralement entre -4°C et -8°C. On constate, visuellement, qu'elle débute sur les parois métalliques de la cellule puis s'étend progressivement à tout le liquide.

La quantité d'eau utilisée doit être telle, qu'après congélation, l'échantillon de glace remplisse tout le volume de la cellule. Il est nécessaire de s'en assurer par une observation à travers la fenêtre en silice.

Si une portion de la face supérieure de l'échantillon n'est pas en contact avec le disque de silice, elle apparaît plus brillante et l'échantillon doit être refait.

En faisant varier la quantité d'eau introduite initialement dans la cellule, on modifie l'importance des contraintes à la congélation, et par suite la structure de l'échantillon de glace. Lorsque ce dernier a une épaisseur de 1 mm, il apparaît toujours transparent. C'est rarement le cas lorsqu'il a 5 mm d'épaisseur : il présente le plus souvent, alors, des opacités taches ou traits. Notons toutefois qu'il peut devenir transparent au cours du temps.

Une autre façon de modifier la structure des échantillons consiste à les faire fondre presque totalement, puis recongeler en reportant la cellule à une température légèrement inférieure à 0°C . Nous désignerons par le vocable "glace reformée" les échantillons pour lesquels la cellule a été reportée à -2°C pendant 2 heures .

2. ALLURE GENERALE DES PHENOMENES.

Nous avons vu que la rupture de la surfusion se produit à une certaine température T_c , généralement de l'ordre de -6°C .

Si l'on procède au refroidissement régulier de l'échantillon, dès que la congélation "paraît visuellement terminée" à la température T_c , on constate que sa permittivité ε' décroît tout d'abord rapidement avec la température, en même temps que l'absorption ε'' qui cesse rapidement d'être mesurable.

La branche correspondante de la courbe $\varepsilon'(T)$ se raccorde, à une certaine température T_{ec} , à une portion pratiquement rectiligne correspondant à une décroissance nettement moins rapide de la fonction $\varepsilon'(T)$ (Figure 14).

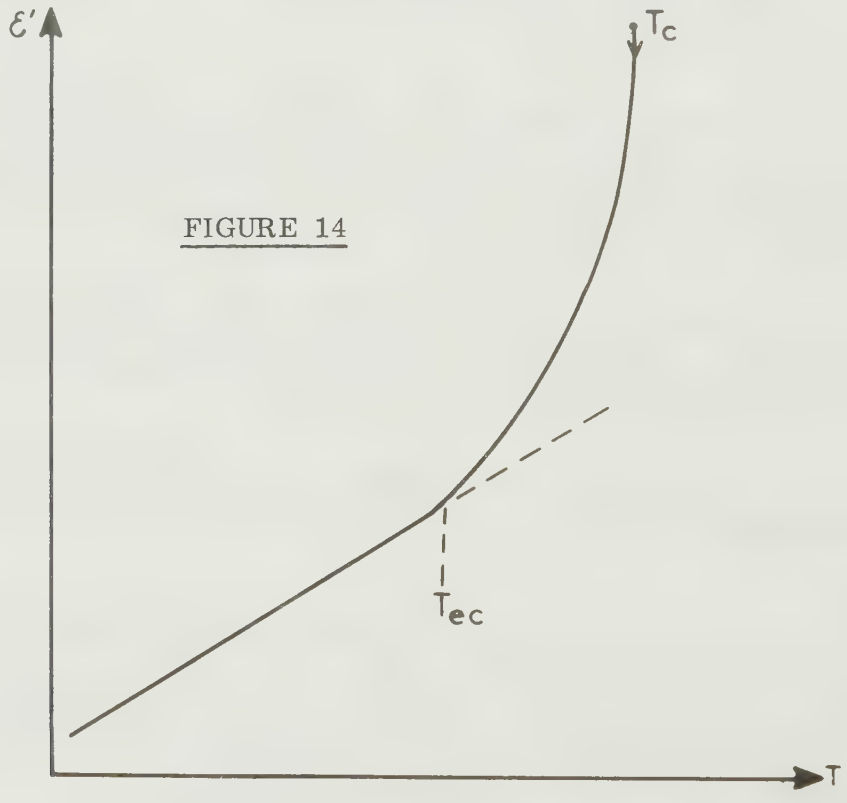


FIGURE 14

Si l'on poursuit le refroidissement jusqu'à une température suffisamment basse, on constate que la courbe $\varepsilon'(T)$ se compose , au-dessous de la température T_{ec} , de deux ou même trois segments de droite de pentes décroissantes (Figure 15).

On peut récapituler l'ensemble de ces résultats en considérant la dérivée $d\varepsilon'/dT$. Cette dernière décroît rapidement depuis la température de rupture de surfusion T_c jusqu'à une certaine température T_{ec} lorsqu'on procède au refroidissement de l'échantillon. Nous désignerons par "postcongélation" cette première phase des phénomènes observés. Nous verrons qu'il s'agit, en fait, d'un étalement de la congélation sur tout l'intervalle de température T_c , T_{ec} . Nous pouvons donc appeler T_{ec} la température de fin d'étalement de la congélation.

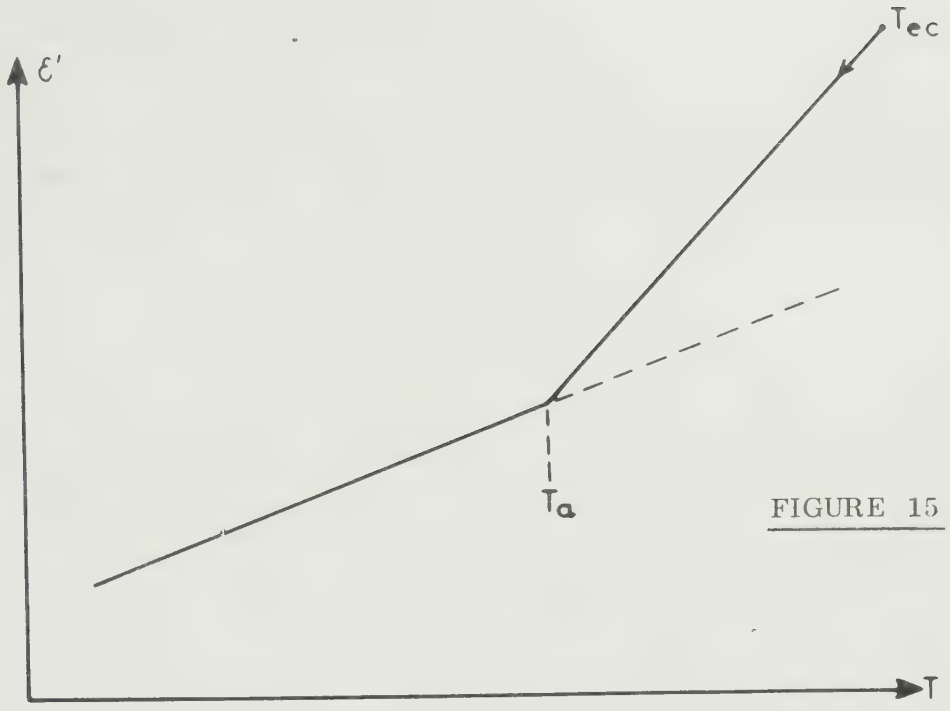


FIGURE 15

Lorsqu'on poursuit le refroidissement de l'échantillon au-delà de la température T_{ec} , la dérivée $d\varepsilon'/dT$ conserve une valeur constante jusqu'à une certaine température T_a à laquelle elle subit une brusque discontinuité (diminution). La dérivée $d\varepsilon'/dT$ conserve à nouveau une valeur constante jusqu'à une certaine température T'_a et ainsi de suite ... Nous appellerons "températures critiques" ces températures T_a , T'_a , T''_a ... auxquelles se produisent les discontinuités de $d\varepsilon'/dT$. Ces dernières sont évidemment liées à des changements de structure de l'échantillon.

Si, après avoir refroidi l'échantillon de glace jusqu'à une certaine température limite T_ℓ , on le soumet à un réchauffement régulier, on observe jusqu'à une certaine température $T_{pf} < T_f$ (T_f représentant la température de fusion) une variation pratiquement linéaire ou une suite de variations linéaires de $\varepsilon'(T)$ (Figure 16).

On peut donc mettre en évidence, au réchauffement comme au refroidissement, des températures critiques auxquelles se produisent des discontinuités de la dérivée $d\varepsilon'/dT$, liées à des changements de structure de l'échantillon.

Au-dessus de la température T_{pf} , la variation de $\varepsilon'(T)$ cesse d'être linéaire : ε' croît rapidement avec la température (Figure 16) ; il en est de même de la dérivée $d\varepsilon'/dT$; parallèlement, l'absorption ε'' réapparaît et augmente elle-même rapidement avec la température. Nous désignerons par "préfusion" cette phase des phénomènes qui précède la fusion proprement dite. Cette terminologie se trouve justifiée par le fait que l'accroissement

rapide de ε' (et de ε'') au-dessus de la température T_{pf} ne peut être attribué qu'à une augmentation du nombre de dipôles susceptibles de suivre les oscillations du champ hyperfréquence, donc du nombre de molécules possédant une liberté de mouvement plus grande que celles liées au réseau cristallin. Les phénomènes de préfusion, quoique de moindre importance, sont à rapprocher de ceux qui accompagnent la fusion de l'échantillon qui se traduit par un effondrement brutal du réseau.

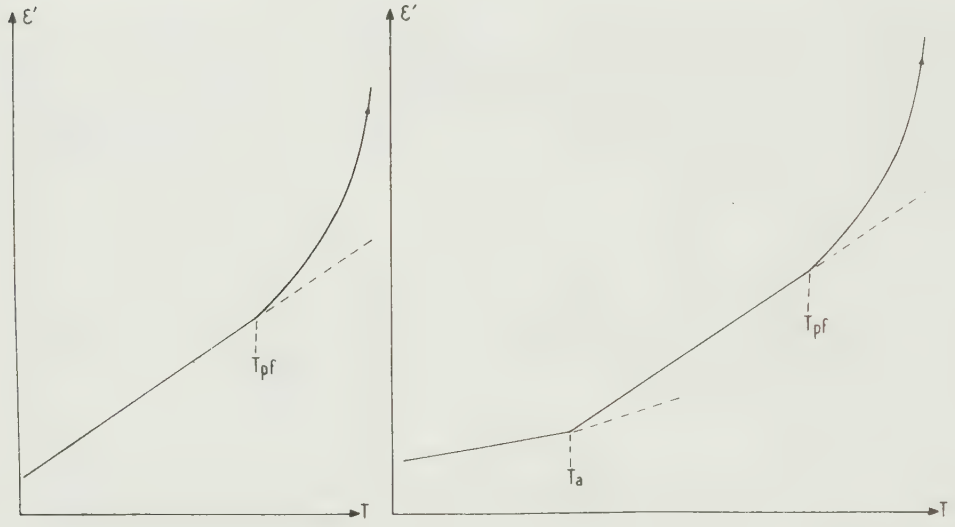
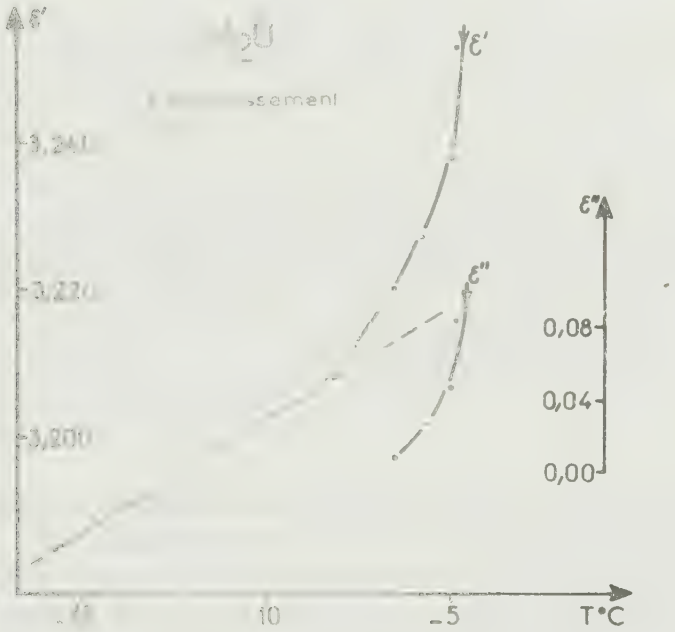


FIGURE 16

Dans ce qui suit, nous allons analyser successivement les différents phénomènes mis en évidence, à savoir : la phase de postcongélation, les discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ liées à des changements de structure de l'échantillon et enfin les phénomènes de préfusion.

3 . PHASE DE POSTCONGÉLATION

Il est facile de vérifier que les phénomènes désignés sous le vocable de "postcongélation" (figure 17) sont dus à un étalement de la congélation sur un certain intervalle de température (T_c , T_{ec}). Autrement dit, lorsque "la congélation paraît visuellement terminée", elle n'intéresse pas en réalité la totalité de l'échantillon



La validité de cette assertion est clairement démontrée par ce qui suit.

Si l'on maintient l'échantillon à la température de rupture de surfusion T_c , lorsque la congélation paraît visuellement terminée, on constate que la permittivité décroît, au cours du temps, jusqu'à une certaine valeur limite ε'_L (Figure 18).

Parallèlement à cette évolution de ε' on observe une diminution de l'absorption qui devient mesurable au bout d'un certain temps.

L'évolution isothermique étant achevée à la température T_c , si l'on refroidit régulièrement, la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ paraît linéaire dès la température T_c (Figure 18) : la phase de postcongélation, généralement observée au cours du refroidissement, a disparu.

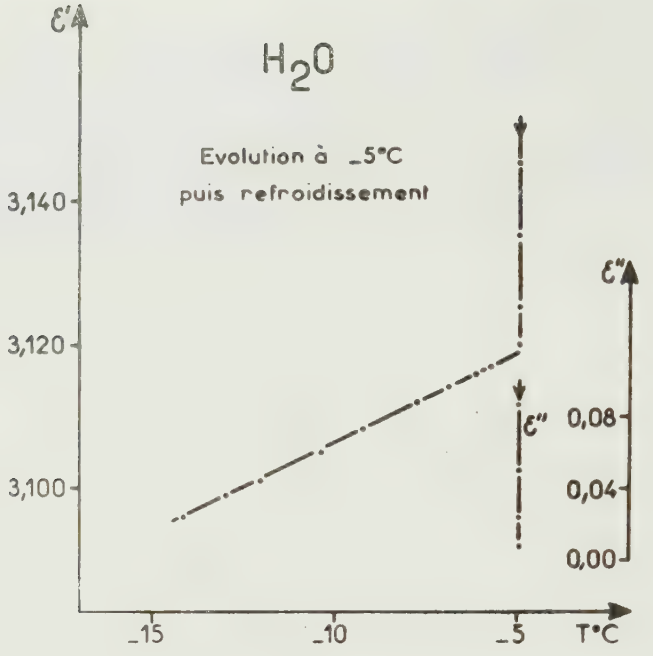


FIGURE 18

Par contre, si, l'évolution n'étant pas achevée à la température T_c, on porte l'échantillon à une température T peu inférieure à T_c et qu'on le maintienne à cette température, on observe une nouvelle évolution à la température T jusqu'à ce que la permittivité ait atteint une valeur limite, après quoi le refroidissement est aussi représenté par une variation linéaire de ε'(T).

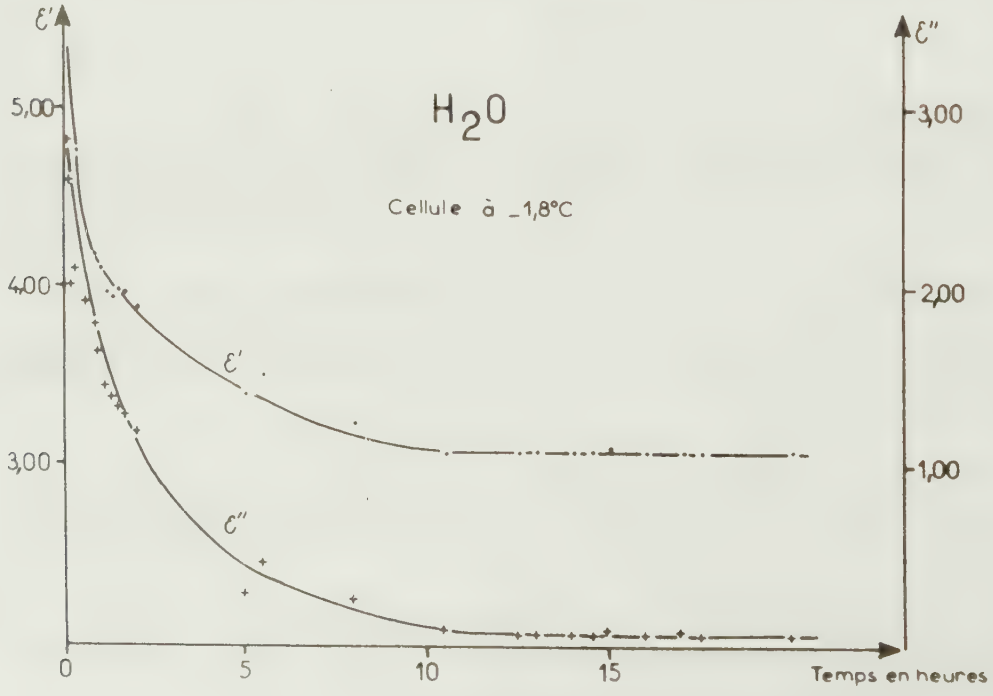


FIGURE 19

On peut aussi obtenir une variation linéaire à partir d'une température plus élevée : il suffit d'utiliser de la "glace reformée", mais la durée de l'évolution préalable devient longue, comme le montre la Figure 19.

La forme de la branche de courbe $\varepsilon'(T)$ qui correspond au phénomène de postcongélation dépend, entre autres, de la température de rupture de surfusion et de la vitesse du refroidissement ; plus cette dernière est rapide, plus l'étalement de la congélation, mesuré par l'amplitude de l'intervalle de températures (T_{ec} , T_c) est important. On peut donc modifier à volonté l'allure de ce phénomène.

Dans nos conditions d'expérimentation T_{ec} n'a jamais été trouvée inférieure à -10°C.

On peut donc considérer qu'au-dessous de -10°C on a affaire à des échantillons de glace "stable" qui ne présentent plus d'évolutions des propriétés diélectriques au cours du temps (du moins perceptibles sur des durées de l'ordre d'une demi-journée). Nous verrons toutefois qu'un autre phénomène d'évolution, consistant dans la disparition des discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ et de ε' et mettant en jeu des temps d'évolution d'un tout autre ordre de grandeur (plusieurs semaines), peut alors être mis en évidence.

4 . DISCONTINUITES DE LA DERIVEE $d\varepsilon'/dT$.

Lorsqu'on refroidit un échantillon de glace au-dessous de la température T_{ec} la courbe $\varepsilon'(T)$ présente, ainsi que nous l'avons déjà dit, une, deux ou même trois brusques diminutions de pente indiquant des discontinuités de la dérivée $d\varepsilon'/dT$ à certaines températures critiques (Figure 20).

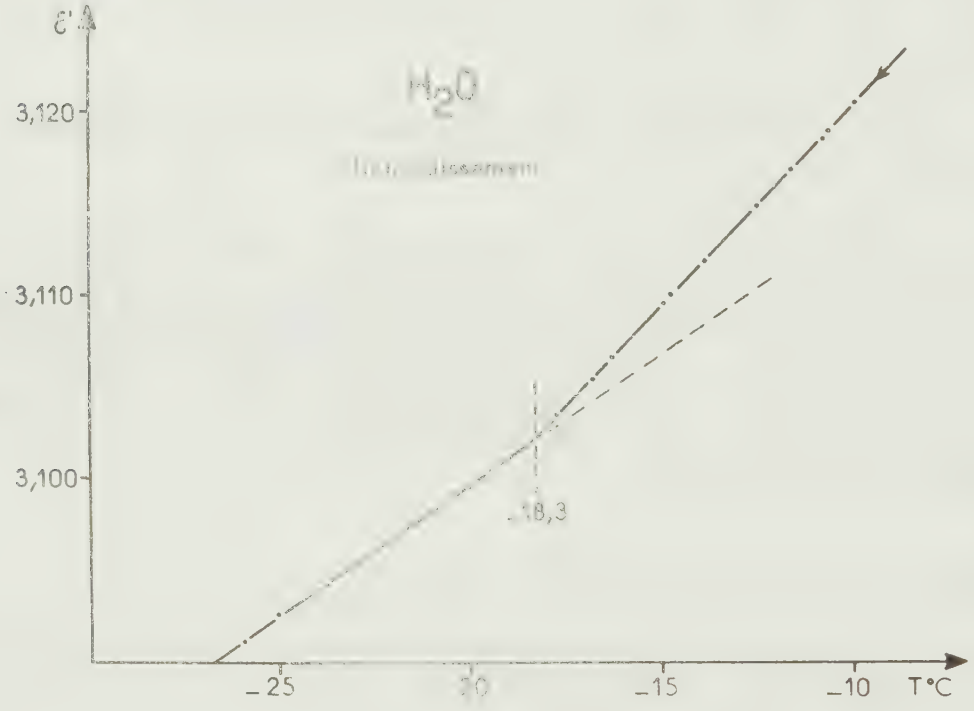


FIGURE 20

Il peut également arriver, mais plus rarement, que l'on ait à la fois une diminution brutale de ε' et de $d\varepsilon'/dT$ (Figure 21).

Si, après avoir refroidi l'échantillon jusqu'à une certaine température limite T_ℓ , on procède à son réchauffement, deux cas peuvent se présenter :

- La courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ se réduit pratiquement à une portion de droite jusqu'à la température T_{pf} , au-delà de laquelle on observe les phénomènes de préfusion.

Il en est toujours ainsi lorsque le refroidissement a été poursuivi jusqu'à une température T_ℓ suffisamment basse, de l'ordre de -50°C par exemple (Figures 22, 23, 24) . Mais il arrive que ce soit aussi le cas pour des refroidissements moins poussés jusqu'à -30°C par exemple (Figure 25).

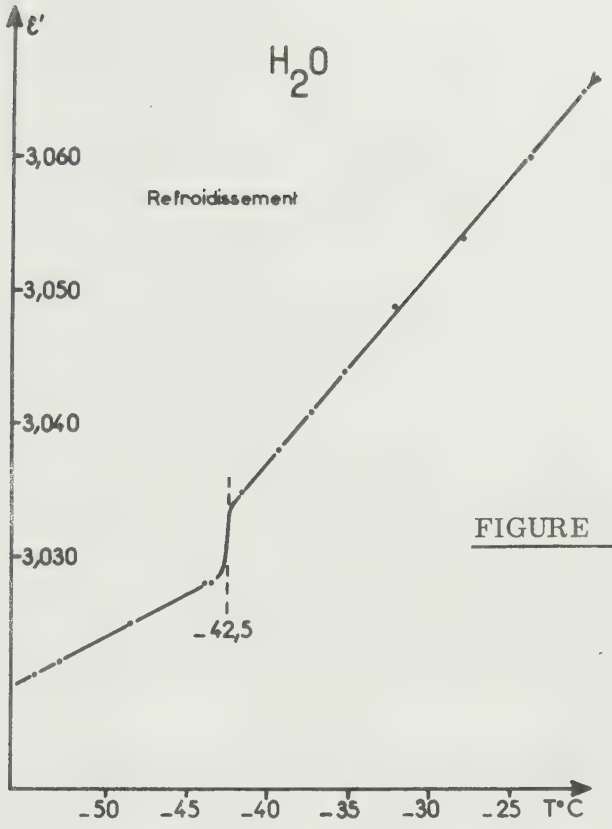


FIGURE 21

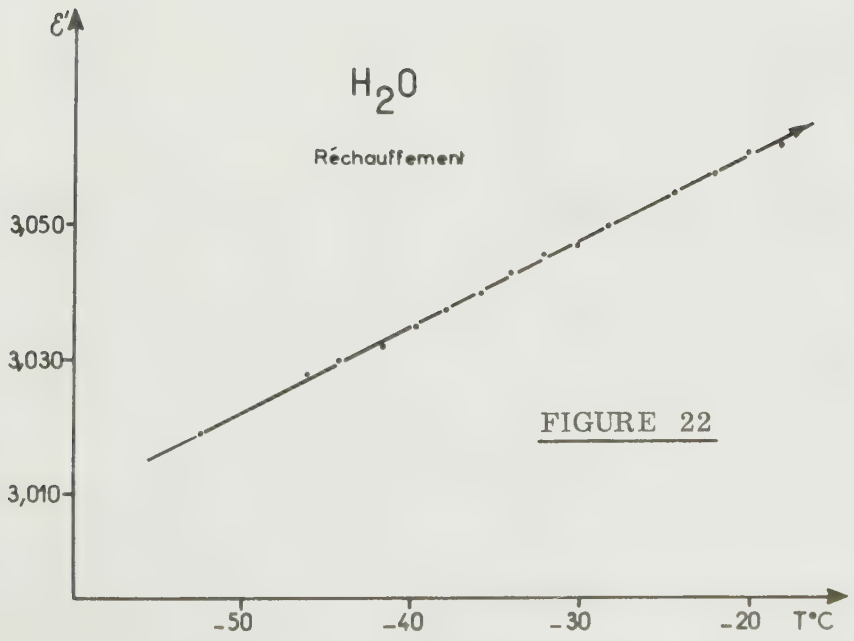


FIGURE 22

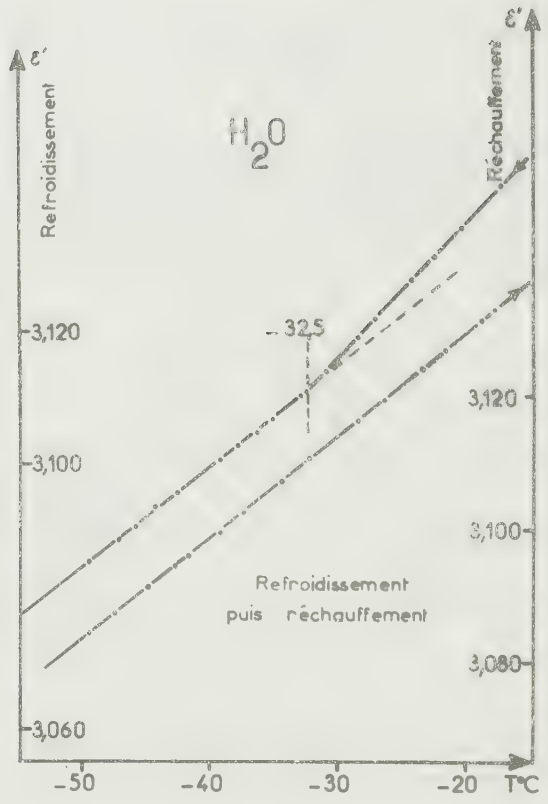


FIGURE 23

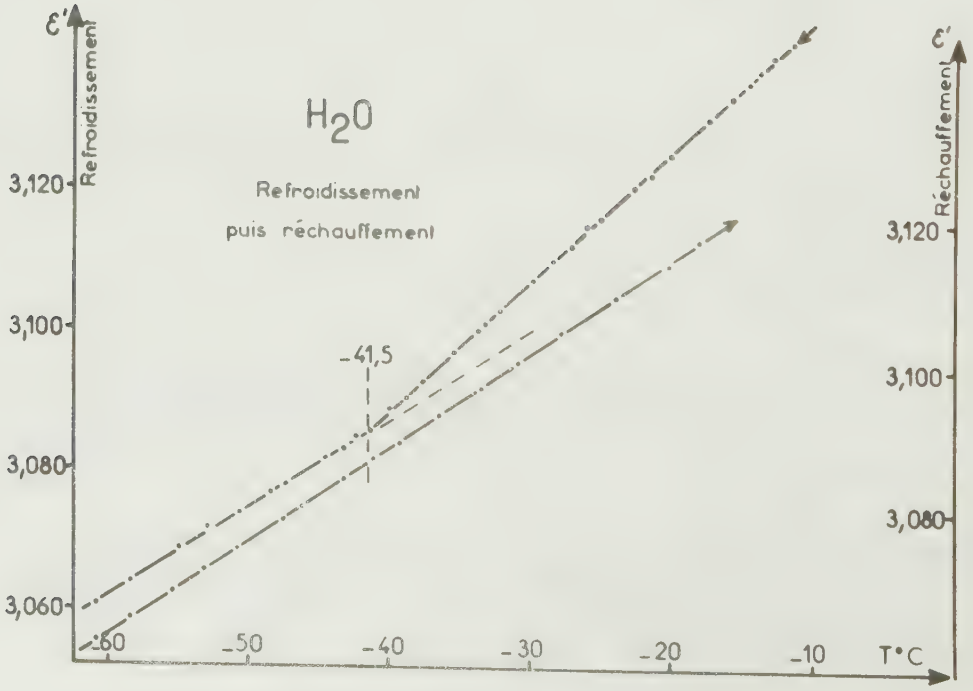


FIGURE 24

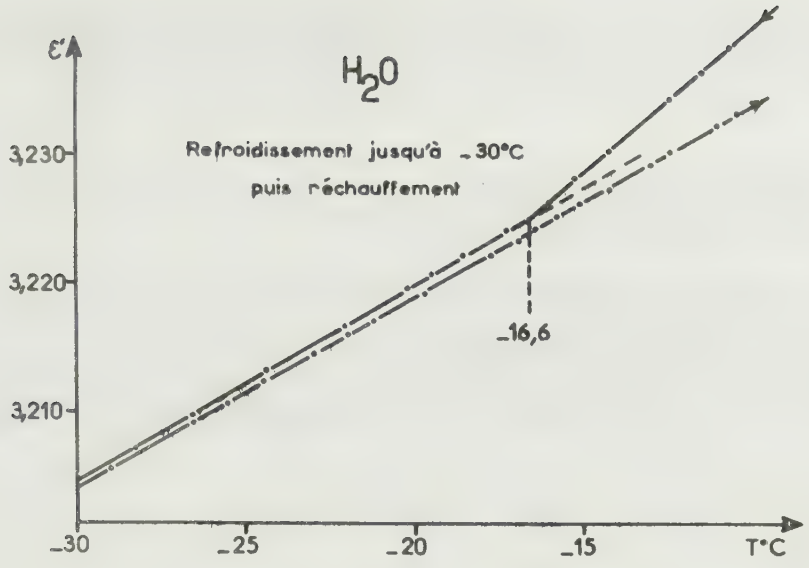


FIGURE 25

- La courbe $\varepsilon'(T)$ peut aussi présenter de brusques changements de pente à certaines températures, en sens inverse de ceux que l'on observe au refroidissement (Figure 26).

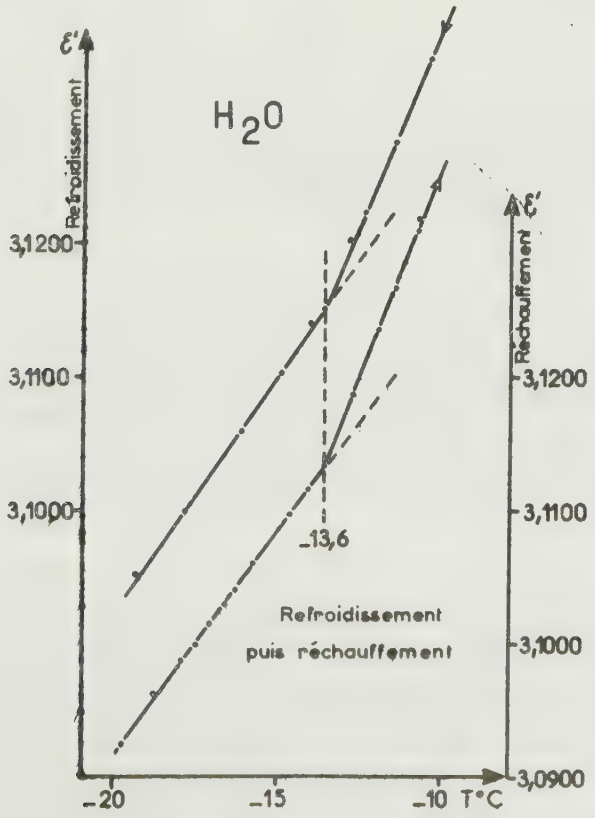


FIGURE 26

C'est souvent le cas lorsque le refroidissement de l'échantillon n'a pas été poursuivi au-delà de -30°C . Notons, en passant, que nous n'avons jamais observé de saut brusque de ε' au réchauffement.

En étudiant le comportement d'un grand nombre d'échantillons, on aboutit à l'ensemble des conclusions suivantes :

a) Les brusques changements de pente de $\varepsilon'(T)$, tant au refroidissement qu'au réchauffement, de même que les discontinuités éventuelles de ε' au refroidissement se produisent à des températures (en °C) qui se groupent au voisinage de certaines valeurs ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous :

-42, 5	-33, 5	-27, 7	-24, 2	-20, 3	-18, 0	-16, 7	-14, 3	-13, 3
-41, 0	-33, 0	-27, 2		-20, 0	-18, 4	-16, 5	-14, 6	-13, 6
-41, 9	-32, 0	-27, 7		-20, 7	-18, 3	-16, 6	-14, 7	-13, 7
-41, 5	-32, 2	-27, 7		-20, 0	-18, 4	-16, 7	-14, 7	-13, 6
-41, 7	-32, 5	-27, 8		-20, 0		-16, 5	-14, 9	-13, 6
-41, 2	-32, 7	-27, 2		-20, 4		-16, 7	-14, 6	-13, 7
-42, 0	-33, 2	-26, 8		-20, 1		-16, 6	-14, 7	-13, 6
	-32, 7					-16, 8	-14, 6	-13, 7
	-32, 7					-16, 4	-14, 7	
						-16, 6		
						-16, 8		

Il existe donc des "températures critiques" auxquelles se produisent des modifications des propriétés diélectriques des échantillons, donc des changements de structure de ces derniers.

Ces températures critiques sont voisines de :

-41, 7°C	-32, 7°C	-27, 4°C	-24, 2°C	-20, 2°C	-18, 3°C	-16, 6°C	-14,6°C	-13,6°C

Elles sont relativement bien définies : comme le montre le tableau ci-dessous :

T_a moyen (en °C)	-41, 7	-32, 7	-27, 4	-24, 2	-20, 2	-18, 3	-16, 6	-14, 6	-13, 6
Ecart moyen	0, 4	0, 3	0, 3		0, 2	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1
Ecart maximum	0, 8	0, 8	0, 6		0, 5	0, 3	0, 2	0, 3	0, 3

Il faut toutefois noter que les températures critiques les plus élevées sont proches les unes des autres et qu'il serait illusoire de chercher à en mettre en évidence au-dessus de -13°C, en égard à la précision de nos mesures.

b) Il ne semble pas qu'il y ait une influence du taux d'irréversibilité ou du taux de contraintes subies par l'échantillon au moment de la congélation : les positions des températures critiques restent inchangées, du moins aux erreurs d'expériences près.

c) Il faut souligner le caractère aléatoire des phénomènes :

Il peut arriver que l'on observe une anomalie à la même température au refroidissement et au réchauffement (Figure 26). Mais souvent, on ne les observe pas aux mêmes températures (Figure 27).

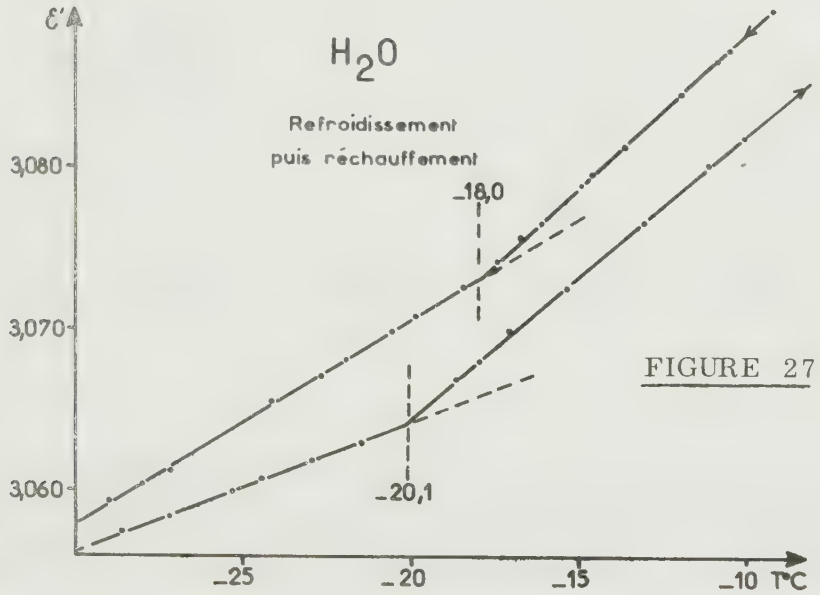


FIGURE 27

Au cours du refroidissement, on peut observer à une même température critique (-41, 7°C par exemple) soit simplement une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ (Figure 24), soit des discontinuités simultanées de ε' et de $d\varepsilon'/dT$ (Figure 21), mais on peut aussi ne pas observer d'anomalie à cette température (Figure 23).

d) Disparition des températures critiques.

Lorsqu'un échantillon a été refroidi jusqu'à une température T_λ suffisamment basse ($T_\lambda \sim -50°C$ par exemple), on n'observe plus de températures critiques au cours d'un réchauffement puis d'un refroidissement ultérieur, lorsque la température est restée inférieure à T_{pf}.

Il semble en être de même si l'on maintient l'échantillon de

glace à une température comprise par exemple entre -20°C et -10°C pendant un temps suffisamment long. Ainsi, deux échantillons maintenus à -10°C respectivement pendant 4 et 8 jours présentaient toujours des températures critiques alors que ce n'était plus le cas pour 4 autres échantillons maintenus à -20°C et -10°C pendant deux mois (Figure 28).

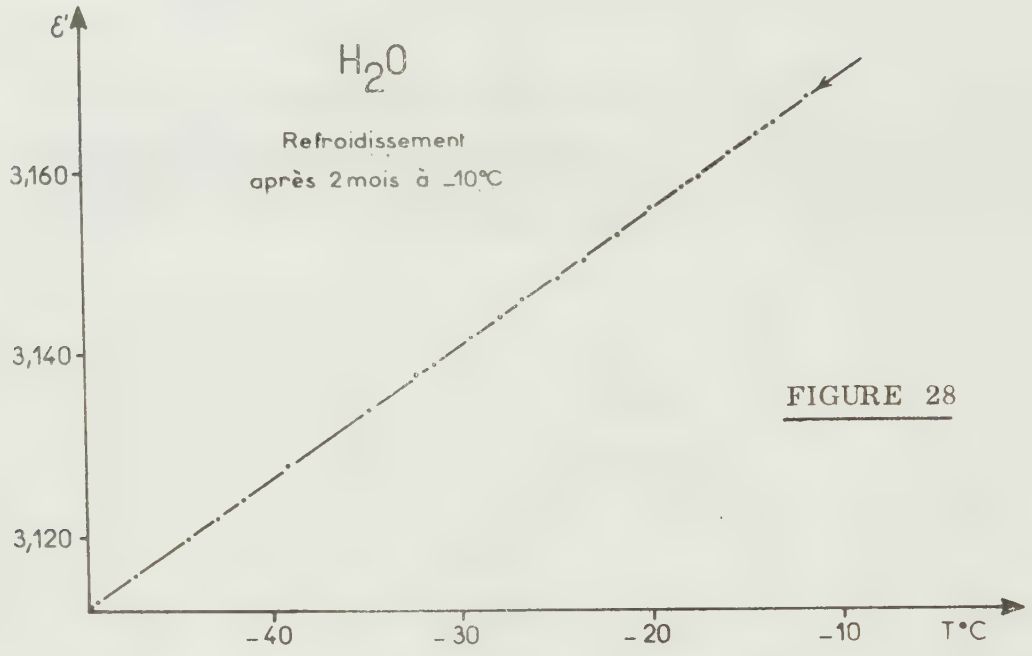


FIGURE 28

On voit donc que l'on peut faire disparaître les températures critiques, tant au refroidissement qu'au réchauffement, soit en portant préalablement l'échantillon de glace à une température de l'ordre de -50°C, soit en le maintenant pendant un temps suffisamment long à une température comprise par exemple entre -20°C et -10°C.

5 . PHENOMENES DE PREFUSION.

Nous avons signalé plus haut que la variation de permittivité d'un échantillon soumis à un réchauffement cesse d'être linéaire au-dessus d'une certaine température T_{pf} . Entre les températures T_{pf} et T_f , ε' croît beaucoup plus rapidement que ne l'indique la partie linéaire de la courbe ε' (T) précédant immédiatement T_{pf} (Figure 29) ; il s'agit de la préfusion que l'on met en évidence de la même façon avec un échantillon préalablement conservé à -10°C pendant 2 mois par exemple (Figure 30).

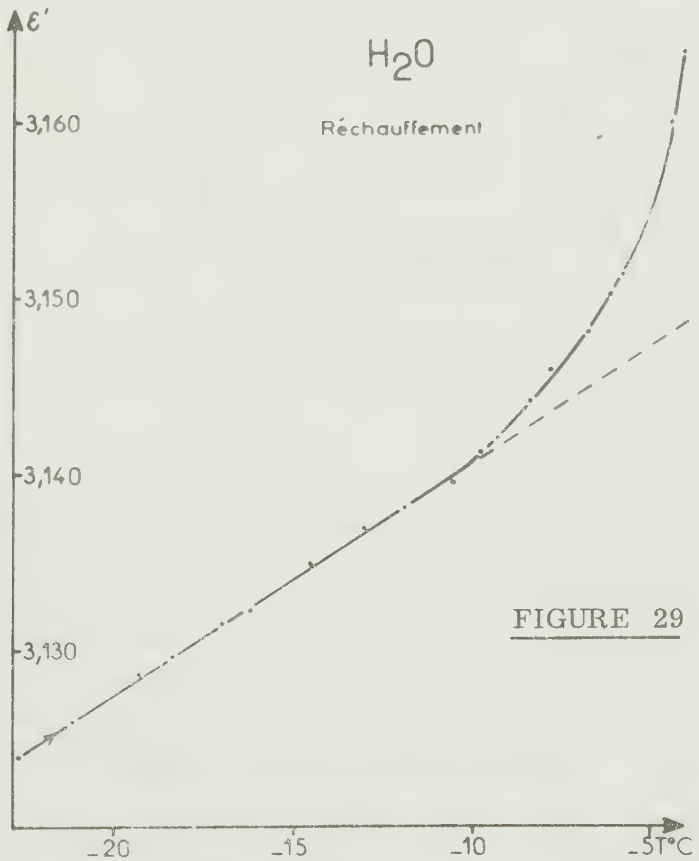


FIGURE 29

Si l'on arrête le réchauffement à une température T_1 , peu supérieure à T_{pf} , on constate que la permittivité ε' diminue lentement au cours du temps jusqu'à la valeur qu'elle aurait eue immédiatement à cette température, en l'absence du phénomène de préfusion (Figure 31).

Nous dirons que l'on a affaire à une évolution du type I .

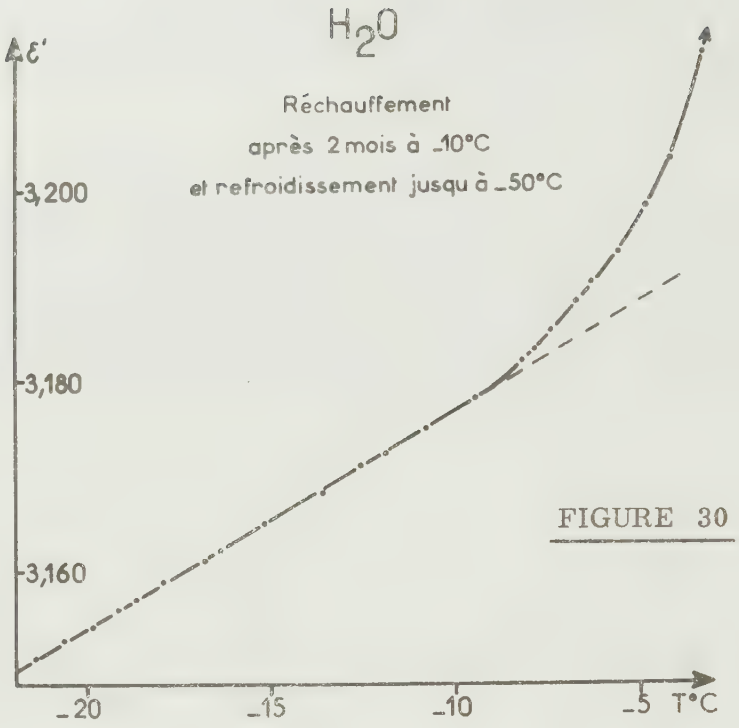


FIGURE 30

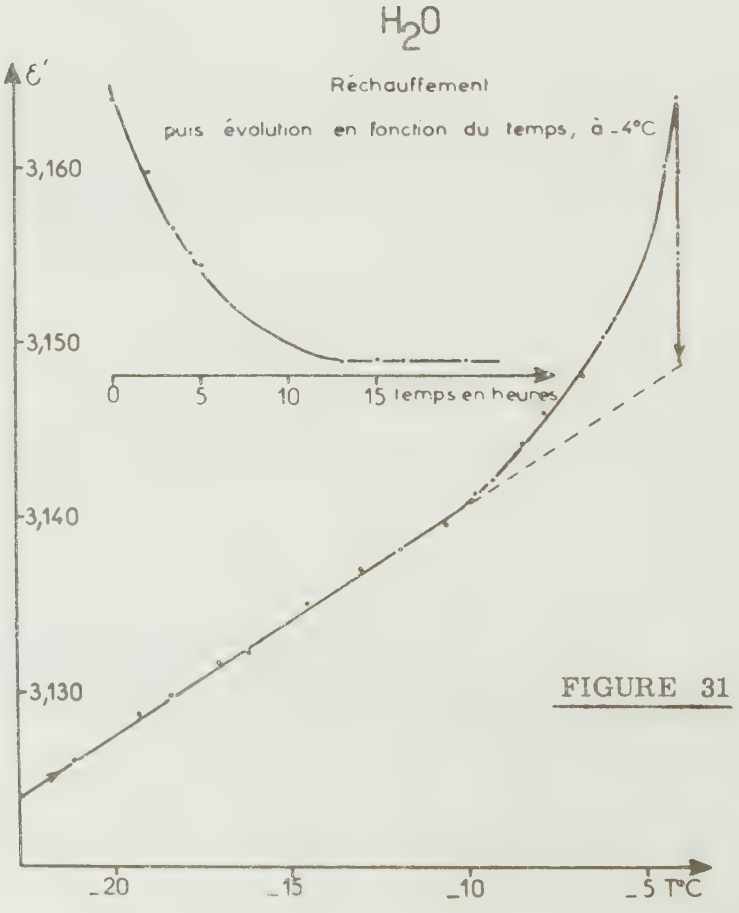


FIGURE 31

En réchauffant encore l'échantillon, par bonds de 0,3°C par exemple, on atteint une température T_2 à laquelle on observe, après équilibre thermique, une évolution d'un type différent (évolution du type II). L'absorption devient aussi mesurable dans nos conditions expérimentales avec la cellule de 5,2 mm de profondeur. On constate que ε' et ε'' croissent simultanément au cours du temps, puis décroissent plus lentement pour reprendre les valeurs qu'elles auraient eues immédiatement à cette température, en l'absence de préfusion (ε'' non mesurable) (Figure 32).

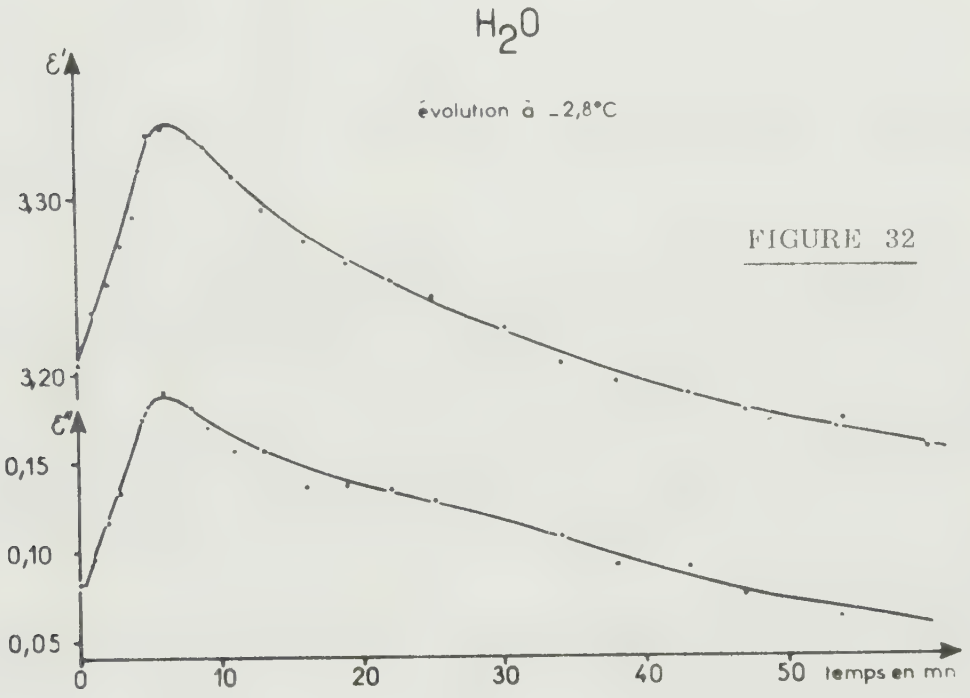


FIGURE 32

En réchauffant toujours l'échantillon, par bonds de 0,3°C par exemple, on peut encore relever des évolutions semblables à la précédente, mais les durées de croissance et de décroissance de la permittivité sont de plus en plus longues. On atteint ainsi une température T_3 ($T_2 < T_3 < T_f$) à laquelle il n'est plus possible de dire si la permittivité complexe serait susceptible de reprendre la valeur qu'elle aurait eue immédiatement à cette température, en l'absence de préfusion (Figure 33).

En opérant sur un grand nombre d'échantillons, nous avons constaté que la préfusion débutait toujours à une température T_{pf} comprise entre -10°C et -6°C, généralement de -10°C environ.

Cette température T_{pf} est donc moins bien définie expérimentalement que les températures critiques T_a

Par contre, la température à laquelle se manifeste la première évolution du type II est assez bien définie.

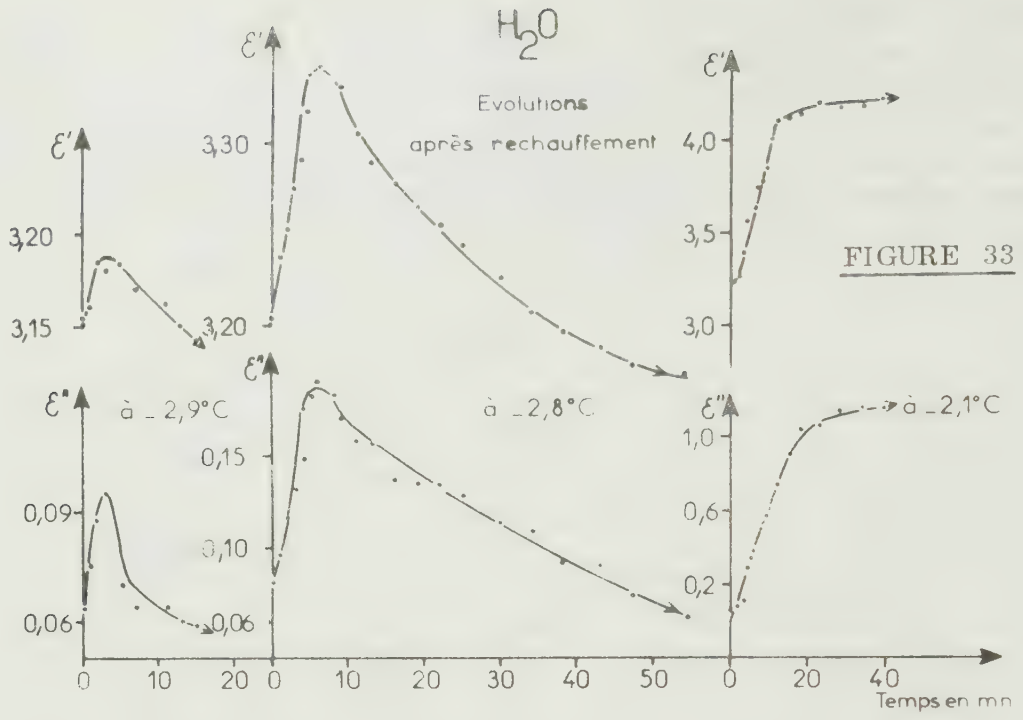


FIGURE 33

Le tableau qui suit montre, en outre, que la température T_2 à laquelle se produit la première évolution du type II, est pratiquement la même pour un échantillon et l'échantillon correspondant de "glace reformée" (T_{2r}).

e (en mm)	V (en cm^3)	T_2	T_{2r}
4	pleine	-4,0°C	-3,4°C
5,2	2,3	-0,9°C	-0,8°C
5,2	2,4	-2,5°C	-1,7°C
5,2	2,5	-3,4°C	-3,3°C
5,2	2,5	-3,4°C	-3,0°C

Par contre, si l'on fait varier les contraintes à la formation de l'échantillon, en modifiant le volume V d'eau introduit dans la cellule de profondeur e, il semble que la température de première évolution du type II soit d'autant plus basse que le volume d'eau versé initialement dans la cellule est plus grand, ainsi que le montre le tableau ci-dessous relatif à des échantillons de "glace reformée".

e	V	T_{2r}
5,2	2,3	-0,8°C
5,2	2,4	-1,7°C
5,2	2,5	-3,1°C

B. ECHANTILLONS OBTENUS A PARTIR DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES.

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES.

Les échantillons sont préparés suivant la technique décrite au paragraphe III A 1 , la solution saline étant substituée à l'eau permutée.

L'étude a porté principalement sur des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium de faibles formalités (0, 01 F). Toutefois quelques expériences ont été effectuées avec des solutions concentrées de chlorure d'ammonium et des solutions de chlorure de potassium.

Par refroidissement, la solution de concentration inférieure à celle de l'eutectique congèle à une certaine température T_c (température de rupture de la surfusion) et se sépare donc en glace et solution macroscopique ; la concentration de cette dernière, en équilibre thermodynamique avec la glace, est fournie à chaque température par la courbe de congélation du diagramme de phases, ou par son prolongement métastable au-dessous de l'eutectique E (Figure 34).

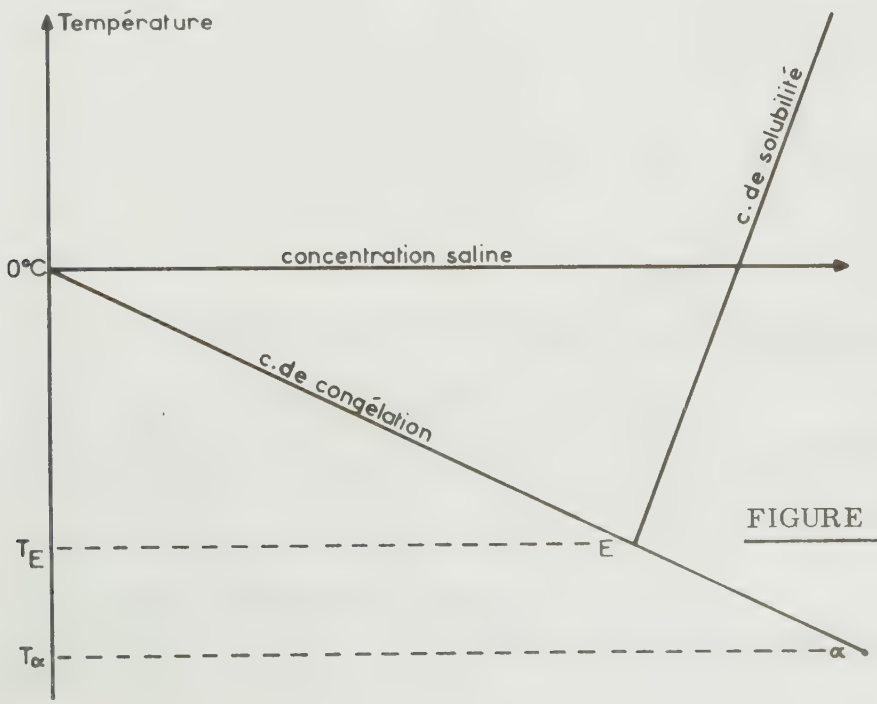


FIGURE 34

Notons que l'on observe, comme avec l'eau pure, une phase de "postcongélation" liée à un étalement de la congélation sur un intervalle de températures T_c , T_{ec} .

La cristallisation saline se produit à une certaine température $T_\alpha < T_E$.

Entre les températures T_{ec} et T_α , de même qu'au-dessous de la température T_α , la courbe $\varepsilon'(T)$ présente de brusques diminutions de pente (discontinuités de $d\varepsilon'/dT$) et même parfois des chutes brutales de ε' à certaines températures "critiques" T_a , T'_a , ...

Si l'on procède au réchauffement de l'échantillon, après l'avoir refroidi jusqu'à une certaine température limite T_ℓ , on constate que la courbe $\varepsilon'(T)$ présente ou non de brusques augmentations de $d\varepsilon'/dT$ non seulement aux températures critiques mentionnées ci-dessus, mais également aux températures T_α et T_E . Lorsque, à cette dernière température, la fusion eutectique se manifeste en plus par un saut suffisamment important de ε' , elle est généralement "annoncée" (phénomène de préfusion eutectique).

On voit, d'après ces quelques indications, que l'allure générale des phénomènes présente de grandes analogies avec celle que nous avons décrite au paragraphe III , A .

Dans ce qui suit, nous allons décrire plus complètement les phénomènes liés à la cristallisation saline, aux brusques changements des propriétés diélectriques qui se produisent aux températures critiques, et enfin les phénomènes de fusion et de préfusion.

2 . PHENOMENES LIES A LA CRISTALLISATION DE LA SOLUTION .

Il importe, avant tout, de souligner qu'aux températures $T < T_E$ la solution est sursaturée et en équilibre thermodynamique avec la glace. La cristallisation saline, par rupture de la sursaturation à la température T_α , entraîne donc la solidification totale de la solution macroscopique.

La façon par laquelle se manifeste cette cristallisation dépend de la formalité de la solution. Quand celle-ci diminue, on observe à la température T_α d'abord une chute de ε' (Figure 35) puis un simple changement de pente

(Figure 36). Aux très faibles concentrations, on n'observe plus rien.

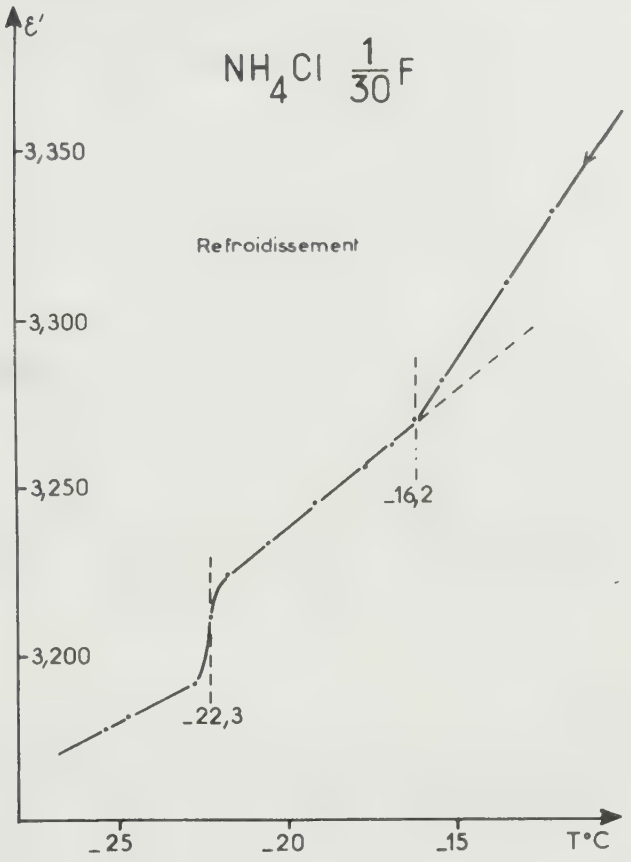


FIGURE 35

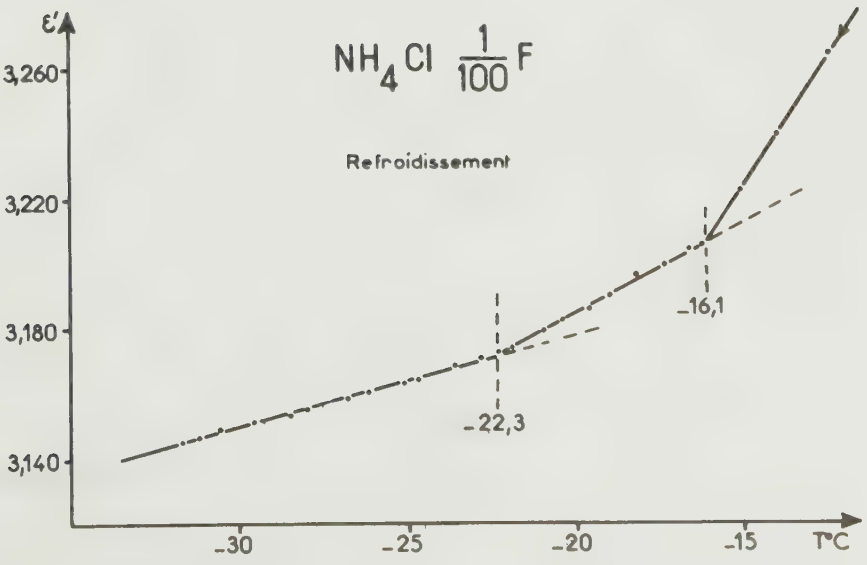


FIGURE 36

Pour une solution de NH_4Cl de formalité aussi faible que 0, 01 F, on peut observer un changement de pente à la température T_α ($\sim$ -22°C) (Figure 36) mais il peut arriver qu'il n'y ait aucune anomalie à cette température (Figure 37).

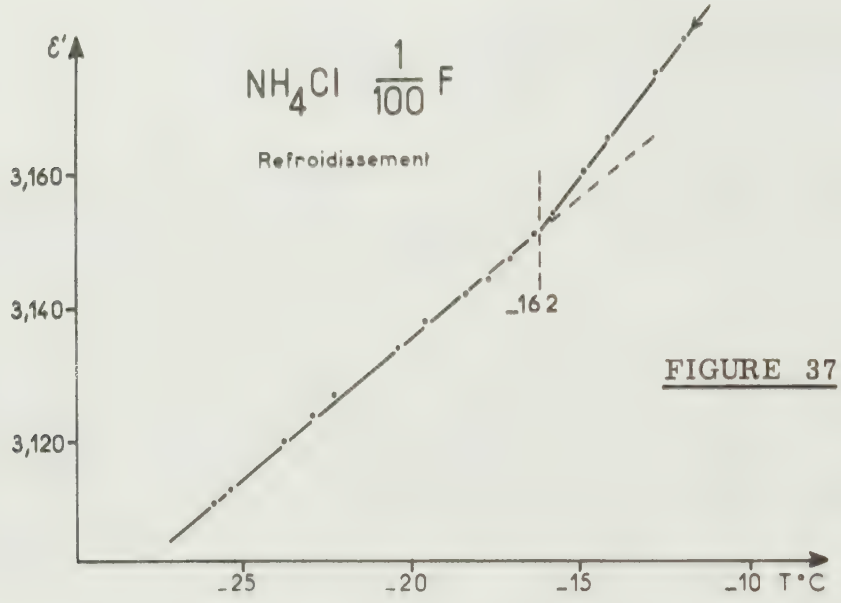


FIGURE 37

Si le refroidissement dépasse la température T_α de quelques degrés seulement, la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ peut présenter, au cours du réchauffement, un changement de pente à cette même température. C'est ce qu'illustre la Figure 38 relative à une solution de NH_4Cl 0, 01 F refroidie jusqu'à -30°C, puis réchauffée. On notera, en outre, sur cette courbe le saut de ε' qui accompagne la fusion eutectique vers -16°C.

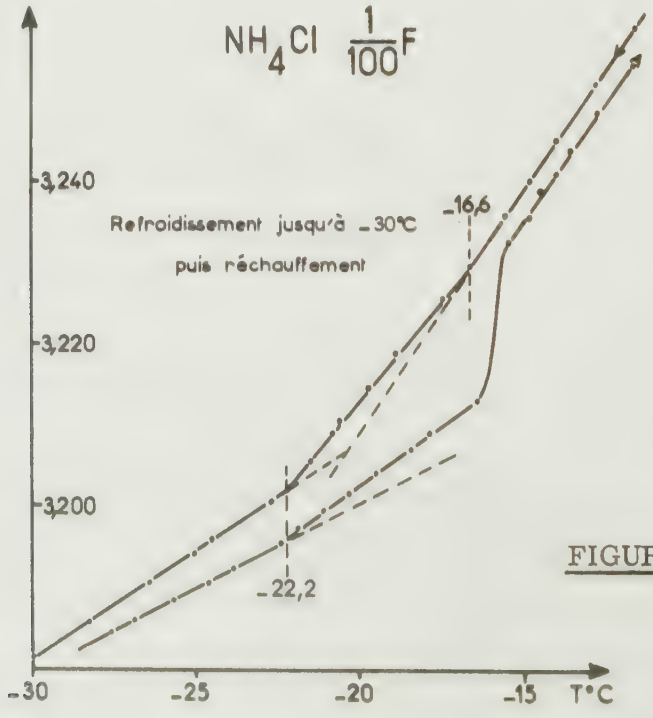


FIGURE 38

Il peut toutefois arriver qu'avec des solutions initiales aussi diluées (0, 01 F) , on n'observe rien à la température T_α , de même qu'à la température T_E , au réchauffement de l'échantillon (Figure 39).

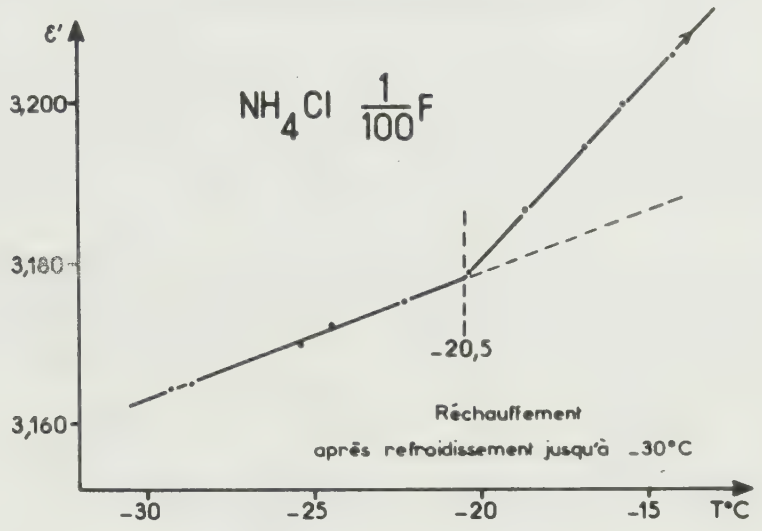


FIGURE 39

Si, après le refroidissement jusqu'à -30°C, on stoppe le réchauffement dès que la fusion eutectique est terminée et si l'on refroidit l'échantillon jusqu'à -60°C, la courbe $\varepsilon'(T)$ ne présente plus, au deuxième réchauffement, de changement de pente à la température T_α . On observe, en outre, une fusion eutectique beaucoup plus importante que dans le premier cas (Figures 40 et 41).

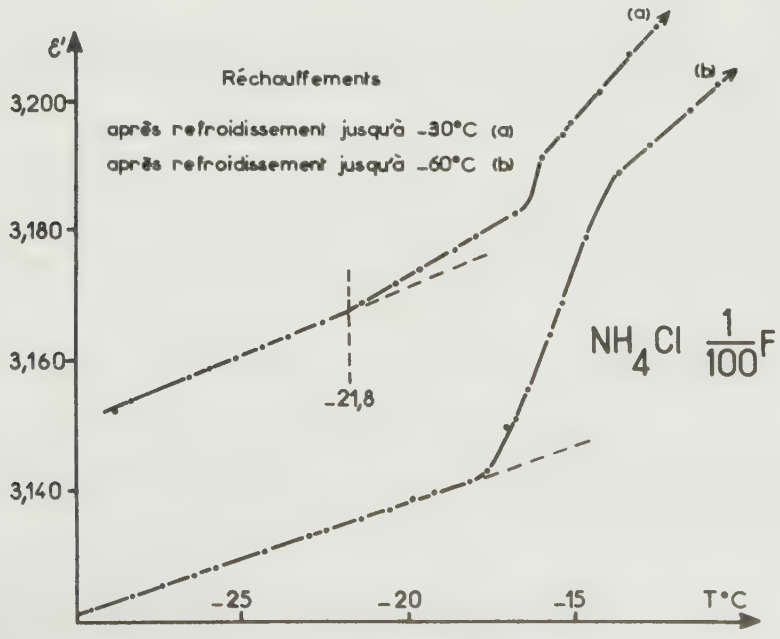


FIGURE 40

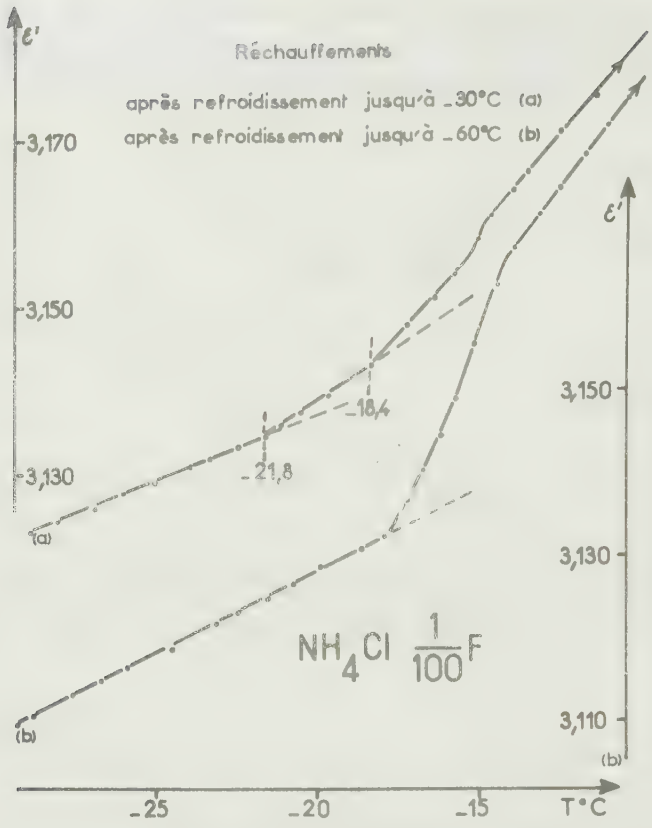


FIGURE 41

On observe des phénomènes tout à fait comparables avec des solutions de KCl.

Nous avons consigné dans le tableau qui suit les températures T_α(°C) déterminées expérimentalement pour des solutions de NH_4Cl et de KCl de différentes formalités.

NH_4Cl	-22,1	-22,3	-22,3	-22,3	-21,2	-21,5	-21,8	-22,5	-22,2	-21,8	-21,8	-21,5	-22,0
KCl	-19,0	-18,8	-18,0										-18,6

On voit que pour les solutions de NH_4Cl, $T_\alpha \sim -22°C$ et que pour les solutions de KCl, $T_\alpha \sim -18,6°C$, alors que les températures eutectiques correspondantes sont respectivement -15,7°C et -10,7°C.

Nous allons voir toutefois que, dans le cas des solutions de chlorure de potassium, la température T_α est pratiquement confondue avec une des températures critiques T_a de la glace, de sorte qu'il est impossible -en toute rigueur- de distinguer les phénomènes qui se produisent à ces deux températures.

3. DETERMINATION DES TEMPERATURES CRITIQUES.

L'étude a porté essentiellement sur des solutions de chlorure d'ammonium. Nous distinguerons, dans un souci de clarté, le cas des solutions de faible formalité (0, 01 F) et celui des solutions concentrées :

a) Echantillons provenant de solutions de formalité 0, 01 F.

Pour ces solutions très diluées, l'abaissement cryométrique de la température de congélation est très faible, de l'ordre de 0, 04°C. Il est donc très inférieur aux erreurs de repérage de la température.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, on peut observer des anomalies des propriétés diélectriques des échantillons aussi bien au refroidissement qu'au réchauffement (Figures 42 et 43).

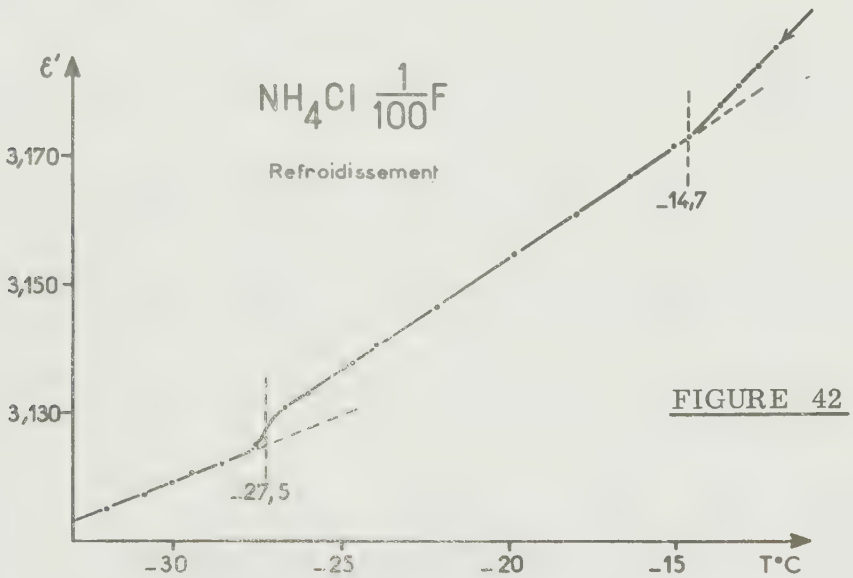


FIGURE 42

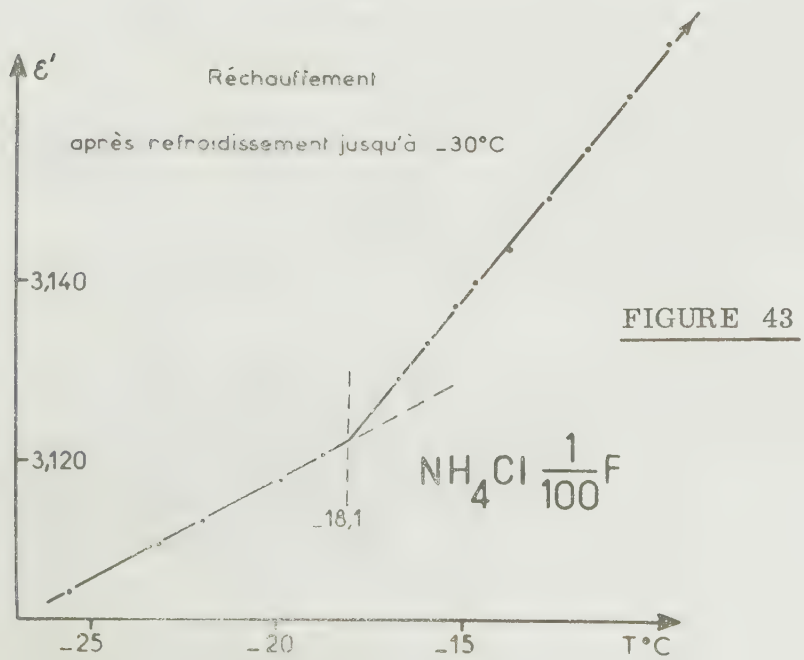


FIGURE 43

Les anomalies observées au refroidissement peuvent correspondre non seulement à de brusques diminutions de $d\varepsilon'/dT$, mais aussi à de brusques diminutions de ε' (Figure 42) ; celles observées au réchauffement correspondent uniquement à de brusques augmentations de $d\varepsilon'/dT$ (Figure 43).

Nous avons consigné dans le tableau ci-dessous les températures critiques (en °C) observées pour différents échantillons.

-40, 5	-32, 5	-27, 1	-23, 5	-20, 3	-18, 4	-16, 1	-14, 5	-13, 3
-41, 6	-33, 2	-27, 3	-24, 1	-20, 6	-18, 1	-16, 2	-14, 7	-13, 7
-41, 0	-32, 3	-27, 7	-24, 3	-20, 5	-18, 0	-16, 6	-14, 7	
-41, 7		-27, 8		-20, 0	-18, 2	-16, 2	-14, 8	
		-27, 2				-16, 1		
						-16, 7		
						-16, 3		

On voit que ces températures sont groupées au voisinage des valeurs suivantes :

-41, 2°C -32, 7°C -27, 5°C -24, 3°C -20, 4°C -18, 2°C -16, 3°C -14, 7°C -13, 5°C

Elles sont relativement bien définies comme le montre le tableau ci-dessous :

T_a moyen (en °C)	-41, 2	-32, 7	-27, 5	-24, 0	-20, 4	-18, 2	-16, 3	-14, 7	-13, 5
Ecart moyen	0, 4		0, 2		0, 2	0, 1	0, 2	0, 1	
Ecart maximum	0, 7	0, 5	0, 4	0, 5	0, 4	0, 2	0, 4	0, 2	0, 2

On constate, en outre, que les températures critiques observées sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles que nous avons mises en évidence pour des échantillons de glace pure.

b) Echantillons provenant de solutions concentrées.

Nous avons aussi étudié le comportement d'échantillons provenant de solutions concentrées pour lesquelles l'abaissement cryométrique de la température de congélation variait de 3 à 6°C. Il était donc très supérieur à l'incertitude de repérage des températures critiques.

Après congélation puis cristallisation des échantillons, nous avons pu mettre en évidence, au-dessous de la température T_α , les mêmes températures critiques que pour la glace pure (Figure 44).

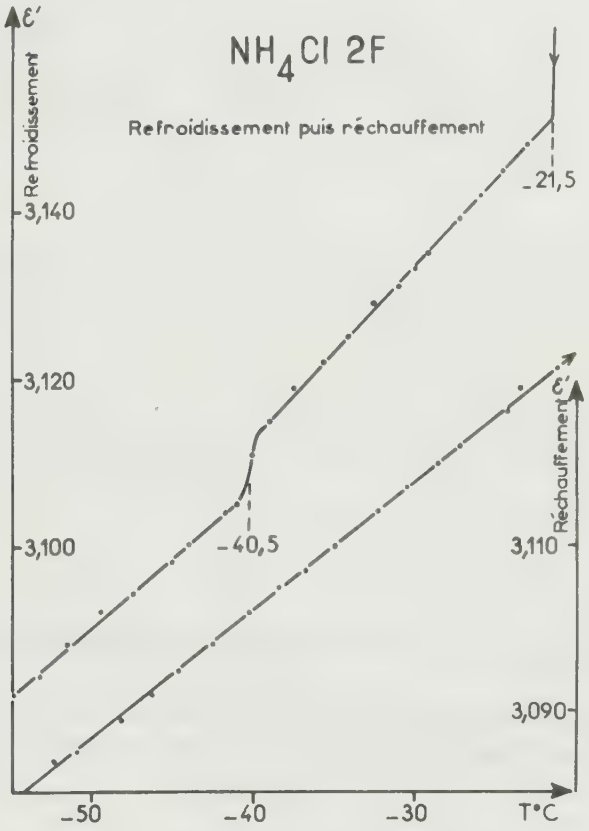


FIGURE 44

c) Disparition des températures critiques.

Lorsqu'on procède au réchauffement d'un échantillon préalablement refroidi jusqu'à une certaine température T_ℓ , deux cas peuvent se présenter :

si la température T_ℓ n'est pas trop basse ($T_\ell \sim -30°C$, par exemple), on peut observer des températures critiques au cours du réchauffement (Figures 39 et 43).

si la température T_ℓ est suffisamment basse ($T_\ell \sim -50°C$), on n'observe plus de températures critiques au réchauffement (Figure 44).

On constate, en outre, que si l'on maintient un échantillon à une température élevée (-10°C par exemple) pendant un temps suffisamment long (de l'ordre de 1 mois) on fait disparaître les températures critiques tant au refroidissement qu'au réchauffement (Figure 45).

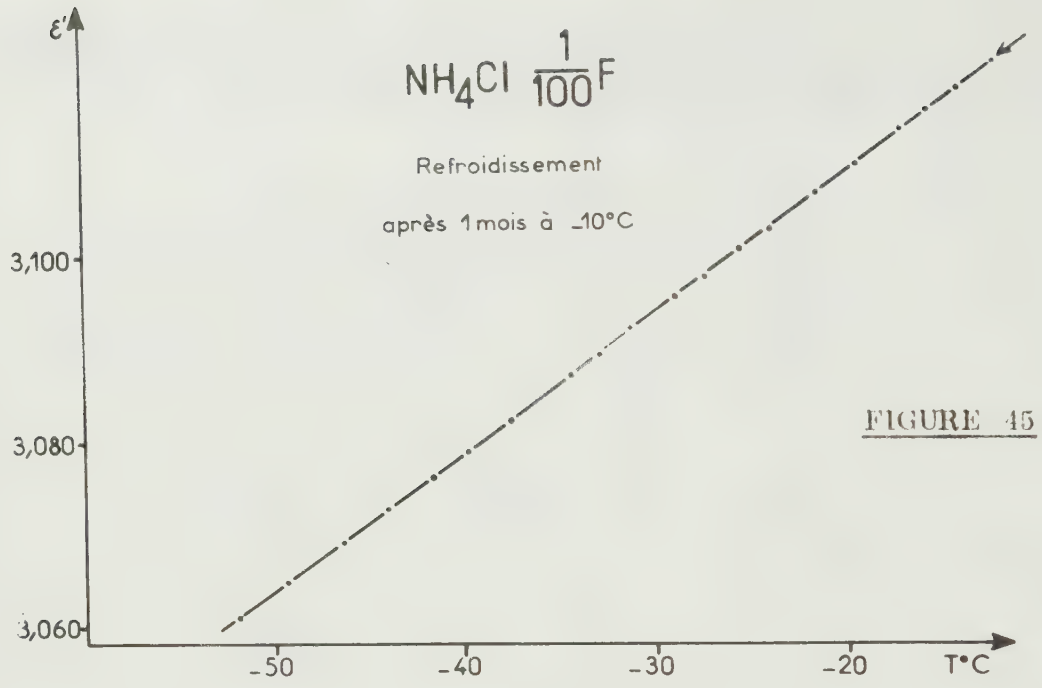


FIGURE 45

d) Caractère de généralité des phénomènes observés.

On obtient des résultats en tous points comparables en remplaçant les solutions de chlorure d'ammonium par des solutions de chlorure de potassium (Figure 46)

FIGURE 46

4. PHENOMENES DE FUSION ET DE PREFUSION.

a) Fusion eutectique.

Nous avons montré au paragraphe III B 2 que la façon par laquelle se manifeste la cristallisation de la solution à la température T_α dépend de sa formalité. Quand celle-ci diminue, on observe à la température T_α d'abord une chute de ε' (Figure 35) puis un simple changement de pente (Figure 36) et enfin plus rien.

Au réchauffement, la fusion eutectique se manifeste de façon inverse, d'abord par un saut de ε', puis par un simple changement de pente et finit par disparaître complètement.

Nous avons montré, en outre, que l'amplitude de la fusion eutectique dépend de la température limite T_ℓ jusqu'à laquelle l'échantillon a été refroidi (Figures 40 et 41).

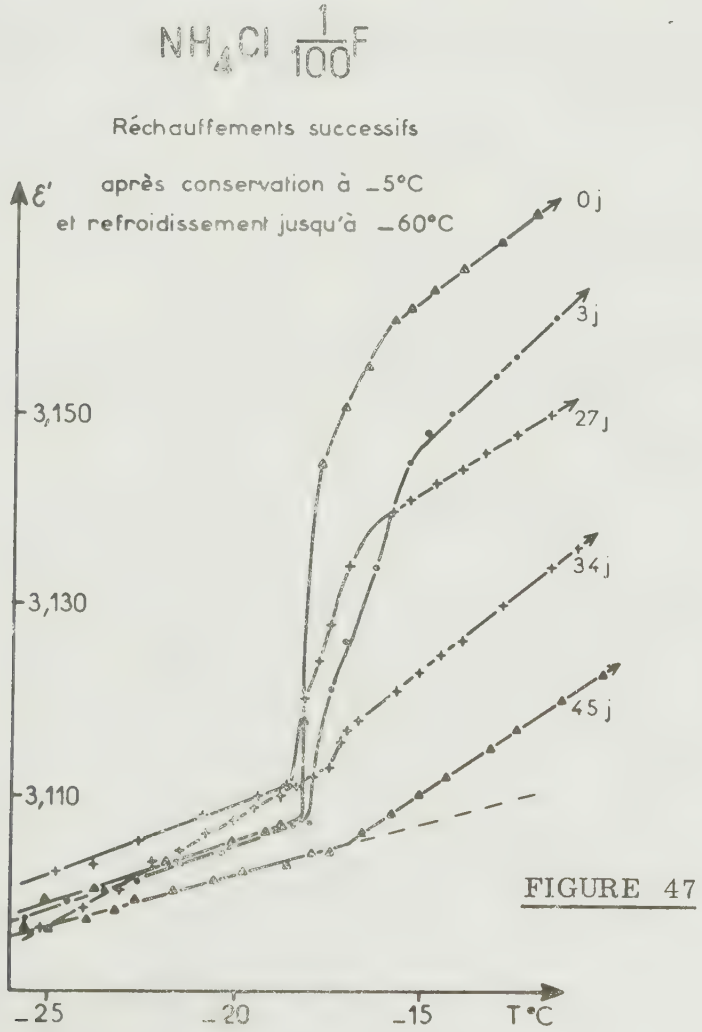


FIGURE 47

Signalons enfin une influence du temps sur l'amplitude de la fusion eutectique, qui peut être mise en évidence comme suit : un échantillon

provenant d'une solution de chlorure d'ammonium 0,01 F est refroidi jusqu'à -60°C puis réchauffé et maintenu à -5°C. On note l'amplitude de la fusion eutectique au cours de ce réchauffement.

On répète la même opération après différents temps de séjour à -5°C. On constate que l'amplitude de la fusion eutectique décroît régulièrement. Au bout de 45 jours par exemple, elle ne se manifeste plus que par un simple changement de pente de la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ (Figure 47).

b) Préfusion eutectique.

Lorsque la fusion eutectique se manifeste par un saut suffisamment important de ε', elle est généralement annoncée (phénomènes de préfusion eutectique) (Figure 48).

Pour des échantillons provenant de solutions concentrées les premiers signes de préfusion peuvent apparaître 5°C (par exemple) au-dessous de la température eutectique.

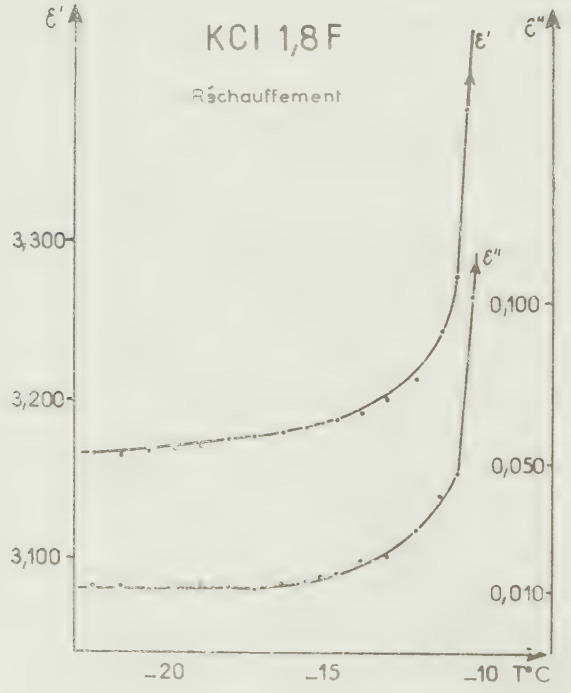


FIGURE 48

c) Phénomènes précédant la fusion complète des échantillons .

Pour des solutions de formalité inférieure ou égale à 0, 01 F , le volume total de solution reste faible après la congélation. Il est alors possible de mettre en évidence par des mesures dynamiques, comme pour la glace pure, une préfusion, à partir de -10°C environ, précédant la fusion complète de l'échantillon.

Les phénomènes observés sont tout à fait semblables à ceux obtenus avec la glace pure, mais l'absorption apparaît à une température plus basse, dès que la formalité de la solution initiale est supérieure à 10^{-4} F .

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant dans lequel nous avons joint ceux relatifs à des échantillons provenant de solutions de Li Cl.

	e	V	T_{2r}	T_{3r}
H_2O	5, 2	2, 5	-3, 1°C	-1, 4°C
NH_4Cl 10^{-3} F	5, 2	2, 5	-3, 1°C	-2, 5°C
NH_4Cl 10^{-2} F	5, 2	2, 5	-3, 4°C	-2, 9°C
K Cl 10^{-3} F	5, 2	2, 5	-3, 5°C	-2, 4°C
K Cl 10^{-2} F	5, 2	2, 5	-6, 2°C	< -2, 5°C
Li Cl 10^{-3} F	5, 2	2, 5	-3, 4°C	-1, 5°C
Li Cl 10^{-2} F	5, 2	2, 5	-4, 0°C	< -2, 5°C

On constate sur ce tableau que les températures de première évolution du type II sont voisines de celles obtenues avec la glace pure sauf pour les échantillons provenant de solution aqueuse de K Cl 0, 01 F (Figure 49).

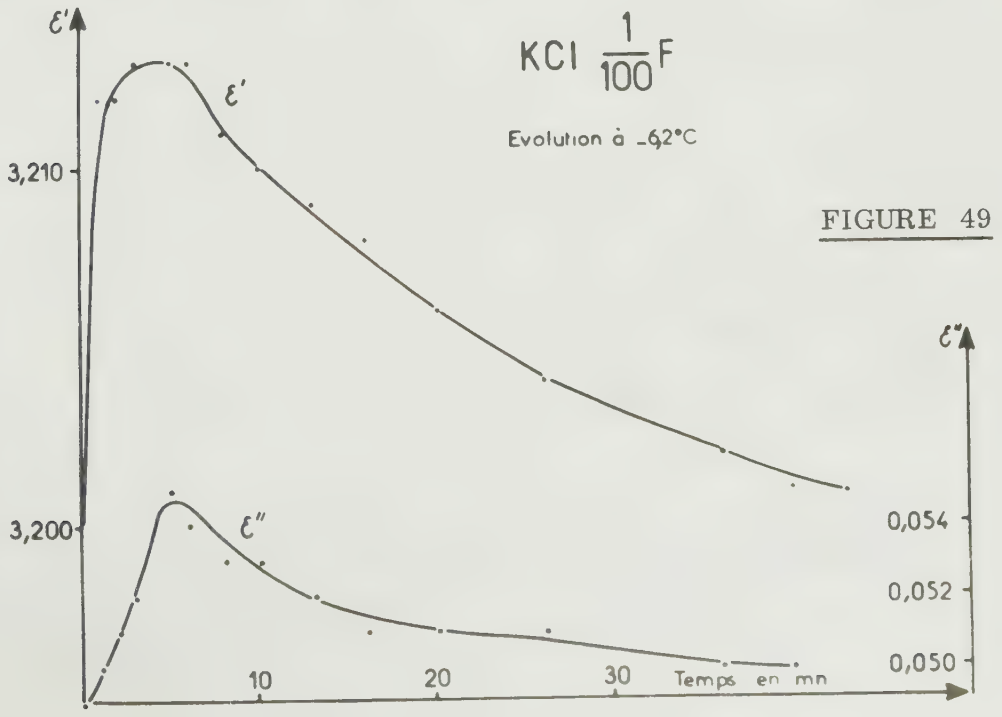


FIGURE 49

C . DISPERSIONS D'EAU ET DE GLACE.

1 . PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DESCRIPTION GENERALE DES PHENOMENES.

Les dispersions d'eau sont obtenues en mixant, à 10.000 tours par minute, un mélange d'eau permutée et de lanoline purifiée préalablement chauffée à 60°C .

Les émulsions ainsi réalisées, de fraction volumique ϕ inférieure à 14% (les seules que nous considérons dans ce travail) contiennent des gouttes dont le diamètre est de l'ordre du micron. Elles présentent une congélation très marquée vers -41°C seulement. Celle-ci est accompagnée d'un phénomène de postcongélation (Figure 50) lié à un étalement des congélations sur un intervalle de températures T_c , T_{ec} . L'amplitude de cet intervalle augmente en même temps que la vitesse de refroidissement et la fraction volumique de l'émulsion.

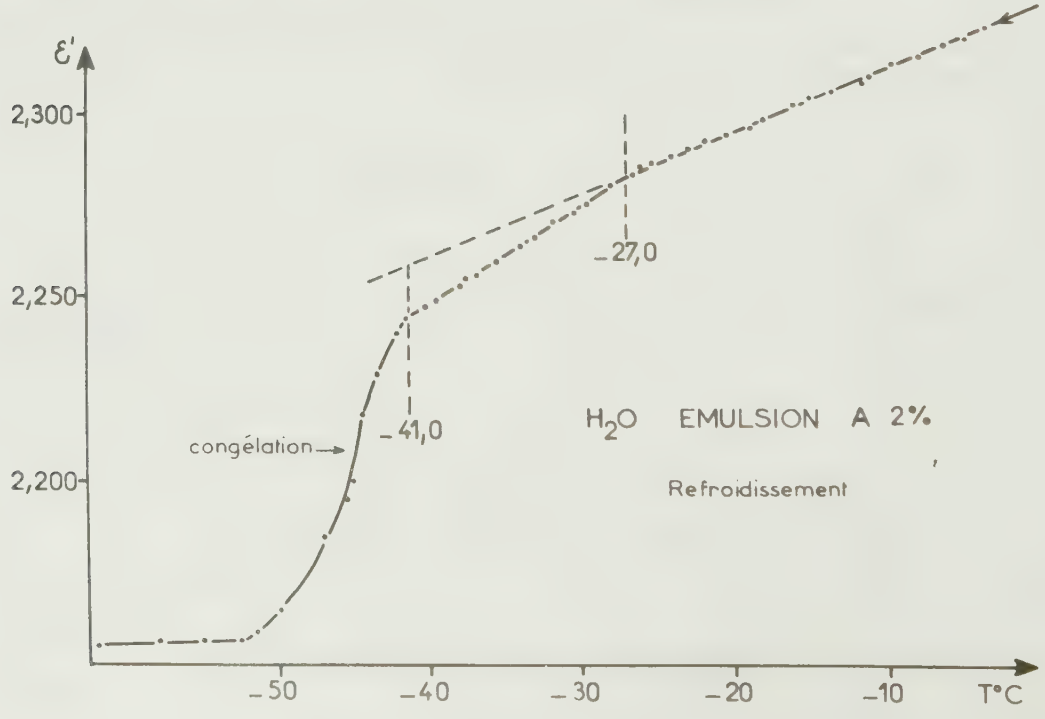


FIGURE 50

La chute de ε' qui accompagne la congélation est évidemment d'autant plus grande que la fraction volumique est elle-même plus élevée. Toutefois elle est déjà nettement décelable avec des émulsions à 0,5 % (Figure 51).

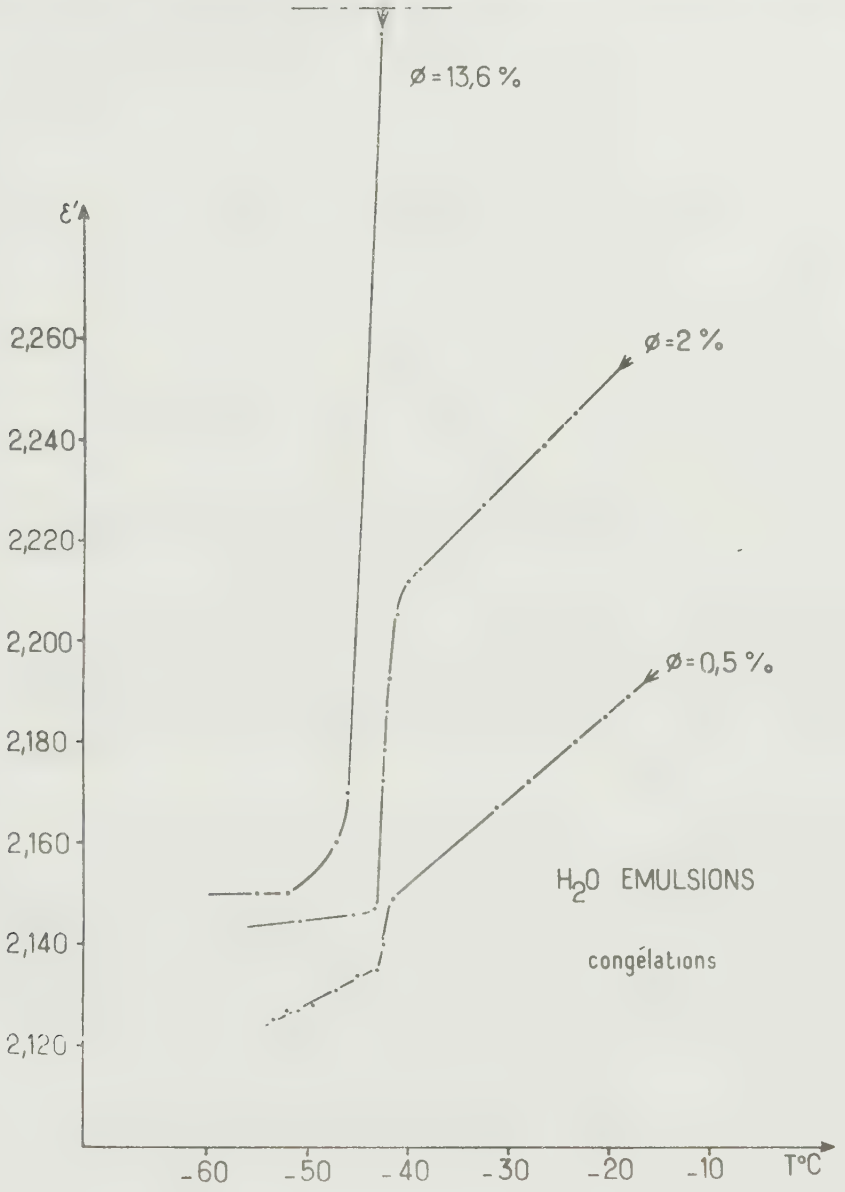


FIGURE 51

On n'observe pas de chute de ε' au-dessous de -41°C, tout au moins jusqu'à -70°C.

Si l'on procède au réchauffement d'une émulsion congelée, on constate que la fusion d'ensemble se produit à 0°C, mais qu'elle est précédée d'un phénomène de préfusion qui apparaît dès une température $T_{pf} < T_f$. T_{pf} est du même ordre que pour la glace macroscopique (Figure 52).

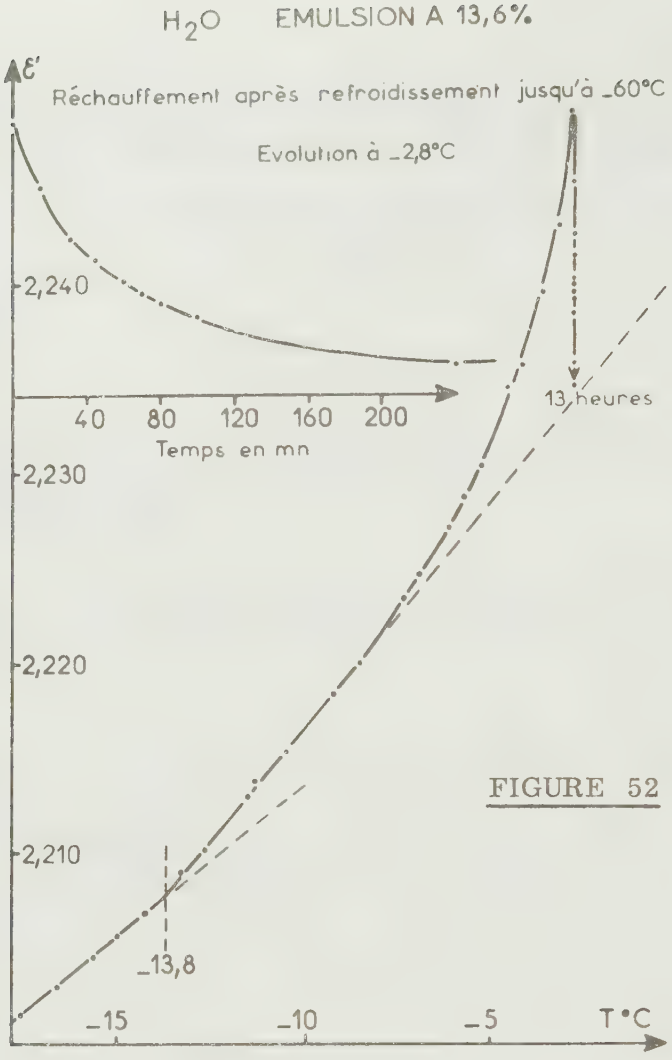


FIGURE 52

Entre les températures T_{pf} et T_f, on observe, à température fixe, des évolutions dans le temps de la permittivité ε', comparables en tous points à celles que nous avons décrites au paragraphe III A 5 (Figures 52 et 53).

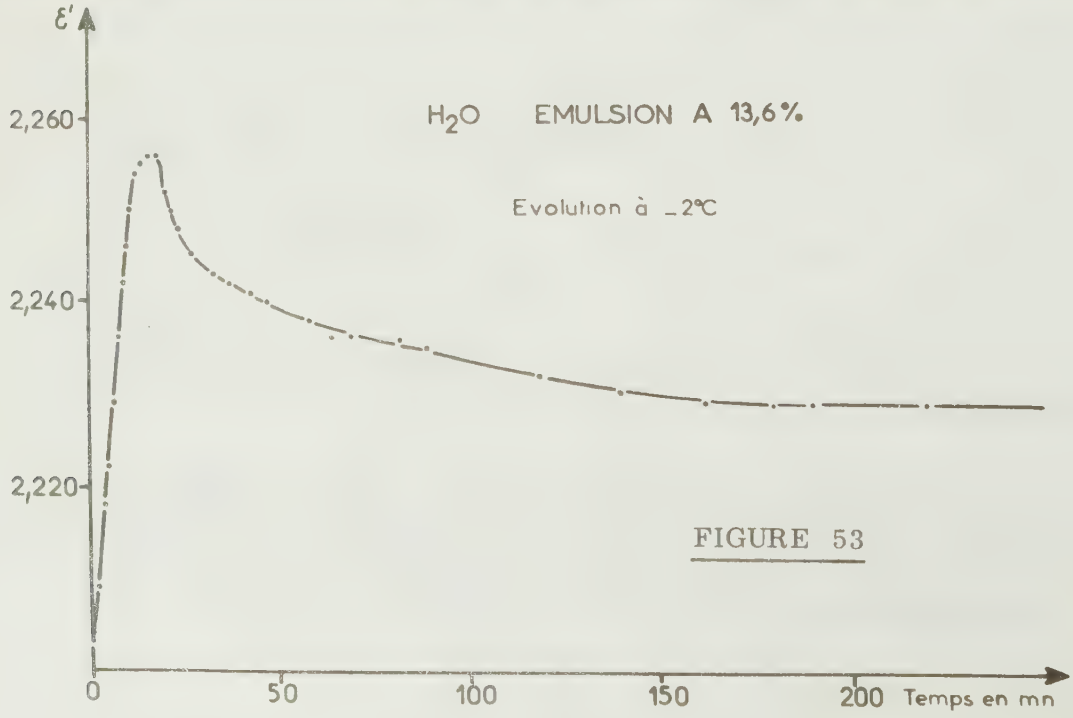


FIGURE 53

Enfin, l'étude des variations de la permittivité ε' d'une émulsion soumise à un refroidissement puis à un réchauffement et même à un deuxième refroidissement (la température étant restée inférieure à T_{pf}) permet de mettre en évidence l'existence de températures critiques auxquelles se produisent de brusques discontinuités de la dérivée $d\varepsilon'/dT$. Les phénomènes fournissent une information expérimentale plus complète que ceux de la glace macroscopique. Nous allons donc les analyser plus particulièrement dans le paragraphe qui suit.

2 . ETUDE DES PHENOMENES CRITIQUES.

a) Détermination des températures critiques .

Il importe, avant tout, de souligner que les températures critiques peuvent apparaître aussi bien au réchauffement qu'au refroidissement , et aussi bien, avec des émulsions d'eau surfondue, dont la température est restée supérieure à -41°C, qu'avec des émulsions congelées, c'est-à-dire préalablement refroidies jusqu'à une température inférieure à T_{ec} .

Lorsqu'on procède au réchauffement d'une émulsion préalablement refroidie jusqu'à une certaine température limite T_ℓ , on observe dans tous les cas des températures critiques qui correspondent toujours à des discontinuités de la dérivée $d\varepsilon'/dT$ (jamais de ε').

Nous rapportons ci-dessous les températures critiques observées dans le cas des émulsions d'eau surfondue et dans celui des émulsions congelées.

Emulsions d'eau surfondue : T_a (°C)

-33, 0	-27, 8	-24, 0	-20, 2	-18, 0	-16, 5	-14, 5	-13, 4
-32, 6	-27, 0	-24, 2	-20, 5		-16, 2	-14, 8	-13, 4
-32, 8	-27, 0	-23, 6	-20, 3		-16, 2		-13, 5
-32, 8	-27, 5	-23, 7	-20, 0		-16, 5		
-32, 5	-27, 5		-20, 5				

Emulsions congelées : T_a (°C)

-54, 0	-40, 3	-32, 0	-27, 5	-24, 5	-20, 5	-18, 2	-16, 5	-14, 5	-13, 8
-55, 0	-41, 0	-33, 0	-27, 8	-24, 0	-20, 0				
-54, 8	-40, 5	-32, 0	-27, 3	-24, 3					
-54, 0	-40, 5	-32, 0	-27, 5	-24, 3					
-54, 5	-41, 5			-23, 5					
-54, 5	-41, 2								

Nous constatons que, dans les deux cas, toutes ces températures se situent au voisinage des mêmes valeurs, aux erreurs d'expérience près. On peut donc calculer leurs valeurs moyennes. On trouve ainsi :

T_a moyen (en °C)	-54, 5	-40, 8	-32, 5	-27, 5	-24, 0	-20, 3	-18, 1	-16, 4	-14, 6	-13, 5
Ecart moyen	0, 3	0, 4	0, 3	0, 2	0, 3	0, 2		0, 1		
Ecart maximum	0, 5	0, 7	0, 5	0, 5	0, 5	0, 3		0, 2		

On voit que ces températures critiques sont pratiquement identiques à celles que nous avons trouvées pour des échantillons de glace macroscopique pure ou provenant de solutions salines aqueuses. On trouve, toutefois, une température critique supplémentaire vers -55°C .

b) Influence de la fraction volumique de l'émulsion.

Au cours du refroidissement d'une émulsion d'eau à 2 % ou plus, on observe de brusques augmentations de pente de la courbe représentative de ε' (T) jusqu'à -41°C (Figure 54).

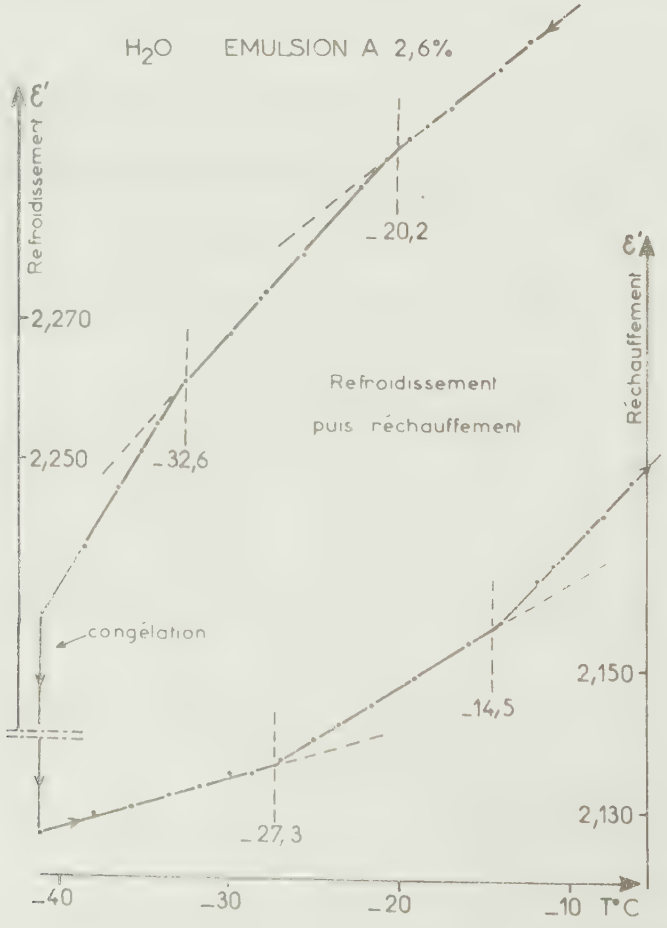


FIGURE 54

A cette température fixe T_c , ou entre cette température et T_{ec} , il se produit une chute de ε' . On observe ensuite, éventuellement, une brusque diminution de pente de la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ vers -55°C (Figures 55 et 56).

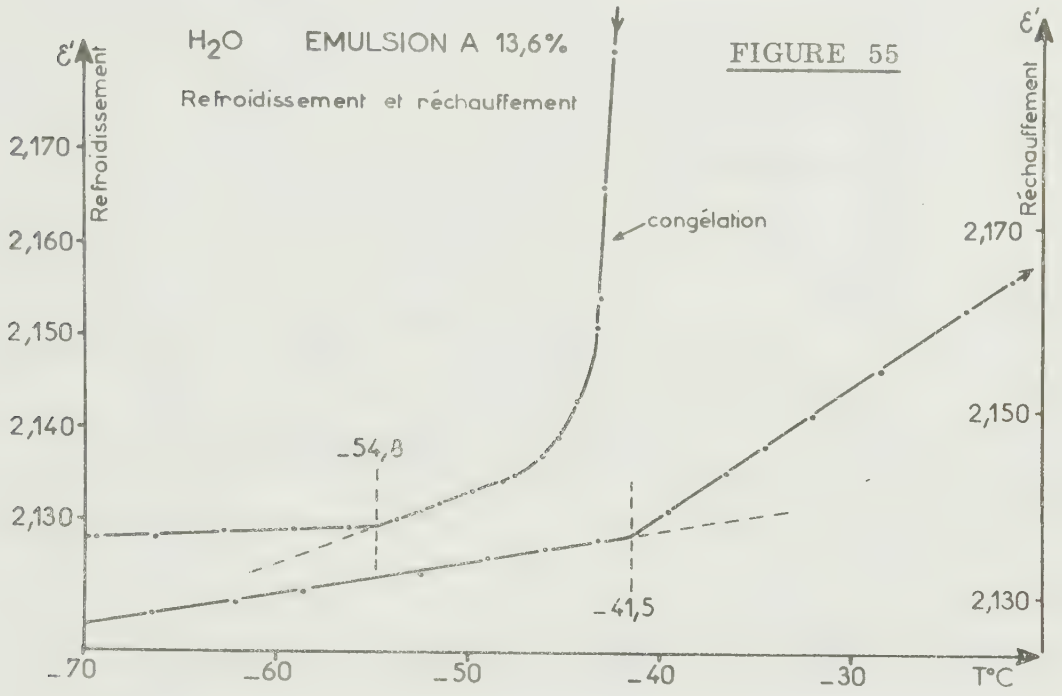


FIGURE 55

Au réchauffement, on observe de brusques augmentations de pente de la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$, quelles que soient les températures critiques qui interviennent (Figures 54 , 55 , 56 et 57).

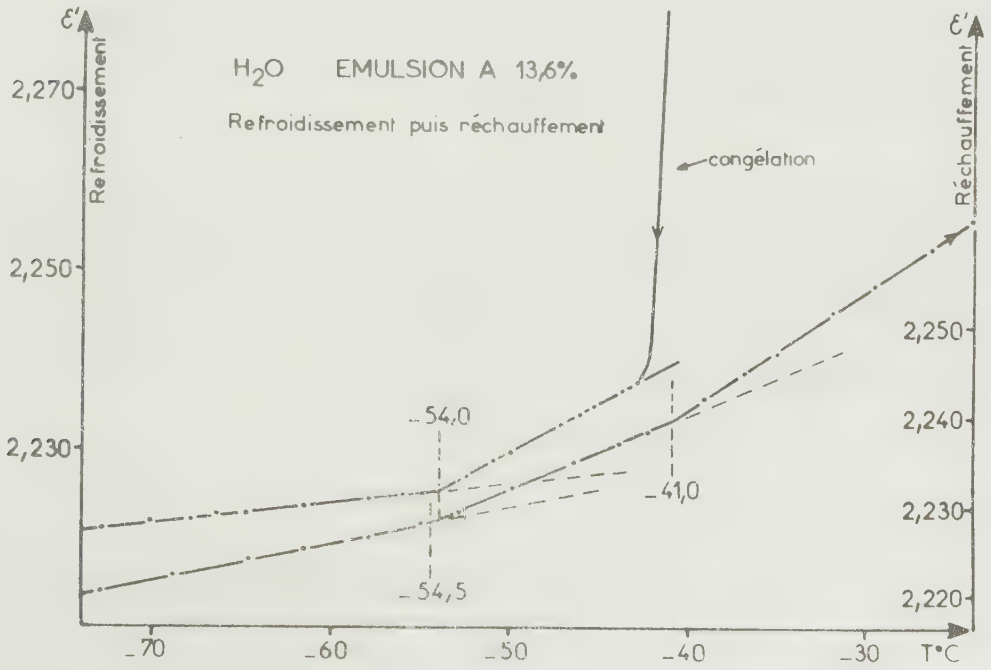


FIGURE 56

Il est intéressant de noter qu'une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ apparaît très souvent vers -41°C (Figures 55 et 56).

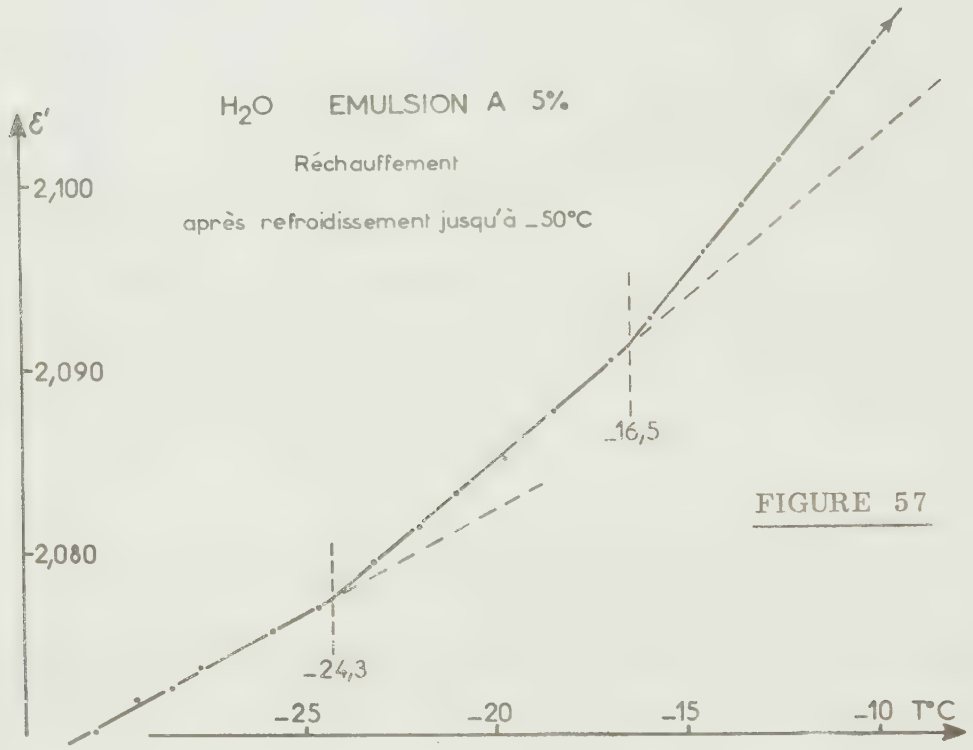


FIGURE 57

Si l'on refroidit une émulsion à 2% ou plus, jusqu'à une température T_ℓ > -41°C (émulsion d'eau surfondue), on observe de brusques augmentations de pente de la courbe représentative de ε' (T) au refroidissement et de brusques diminutions de pente au réchauffement. Il peut y avoir une certaine symétrie des phénomènes (Figure 58), mais généralement, les températures critiques se présentent de façon aléatoire (Figure 59).

Avec une émulsion à 2% ou plus, préalablement refroidie jusqu'à une température inférieure à T_{ec} (émulsion congelée), on observe de brusques augmentations de pente de la courbe représentative de ε' (T) au réchauffement (jusqu'à une température inférieure à T_{pf}) (Figures 54, 55, 56, 57) et de brusques diminutions de pente au cours du refroidissement suivant (deuxième refroidissement de l'émulsion) (Figure 60).

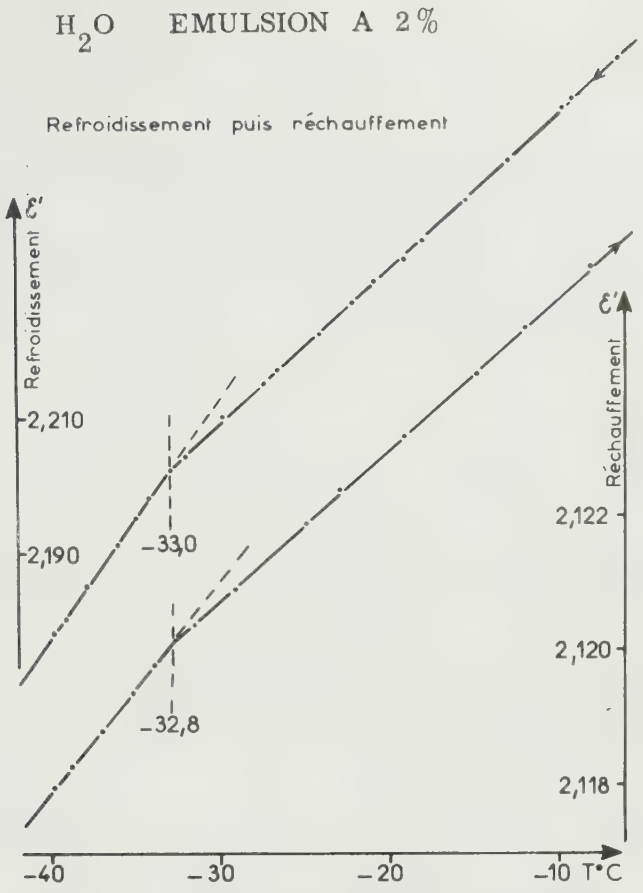


FIGURE 58

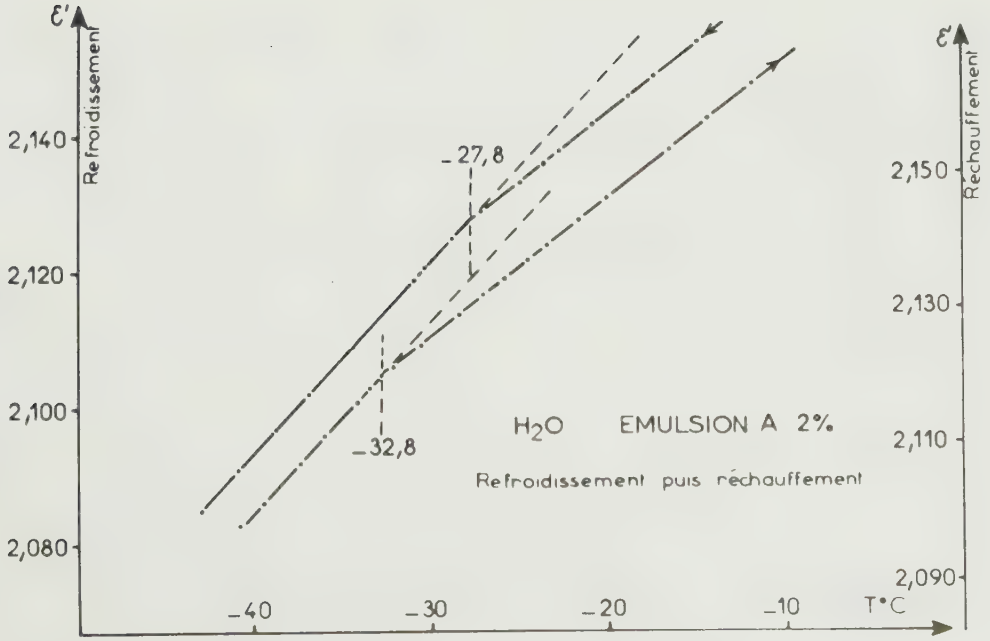


FIGURE 59

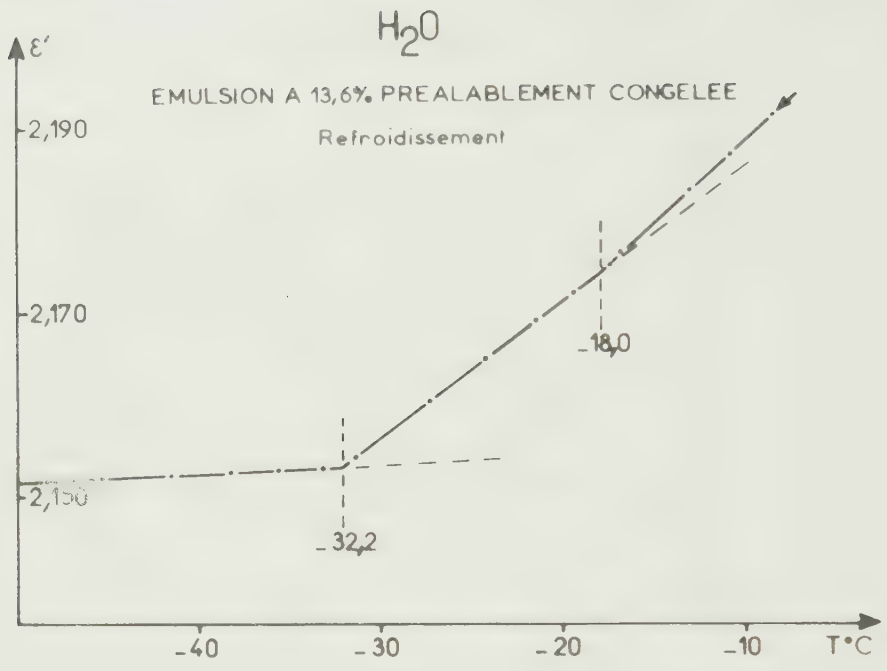


FIGURE 60

Enfin, pour des émulsions de très faible fraction volumique (0,5 % par exemple), la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$ présente toujours de brusques diminutions de pente au refroidissement et de brusques augmentations de pente au réchauffement (Figure 61).

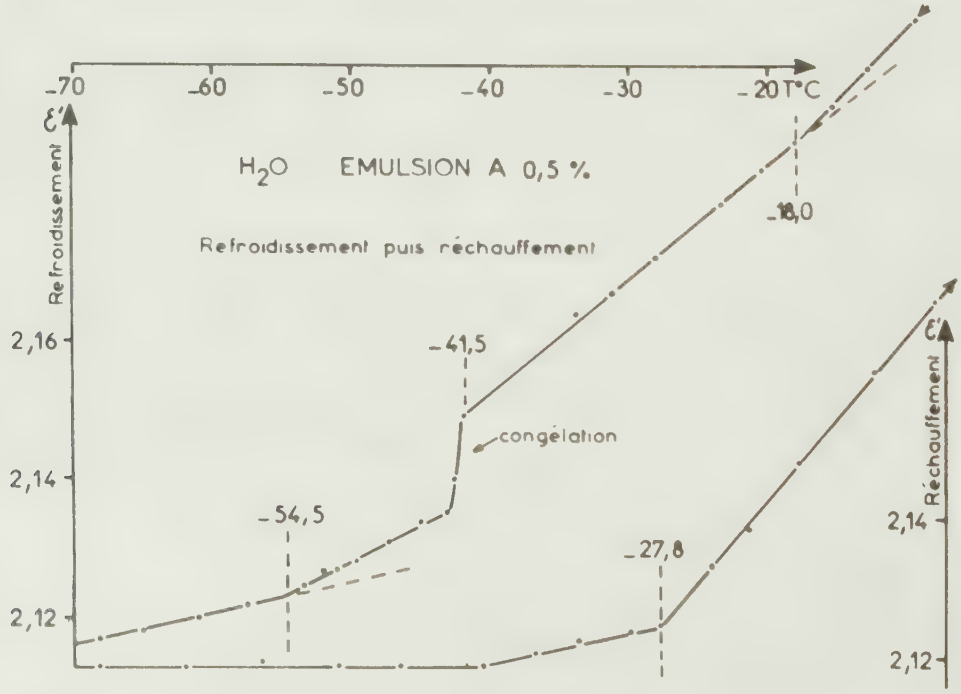


FIGURE 61

c) Comportement du support émulsionnant seul.

La lanoline, utilisée comme support émulsionnant dans les expériences précédentes, présente toujours une faible teneur en eau. Nous avons donc été conduit à en étudier le comportement.

On obtient des résultats assez comparables à ceux que nous venons de rapporter pour des émulsions de très faible fraction volumique ($\leq 0,5\%$), mais on n'observe plus de congélation à -41°C au refroidissement (Figures 62 et 63).

On notera encore ci-dessous un brusque changement de pente à 0°C en même temps que le caractère aléatoire du phénomène qui se produit à cette température.

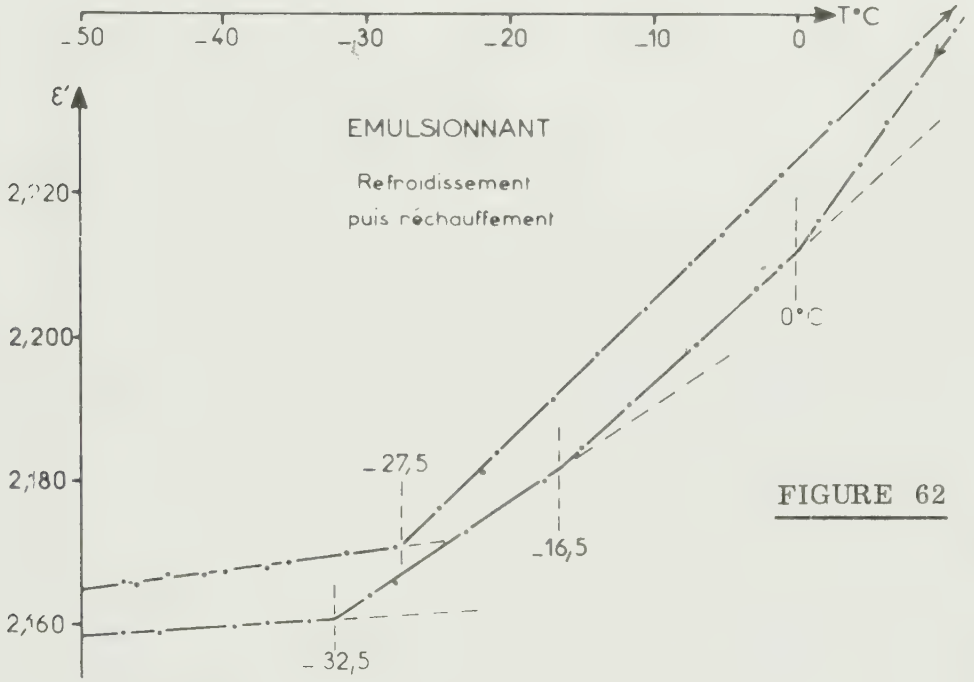


FIGURE 62

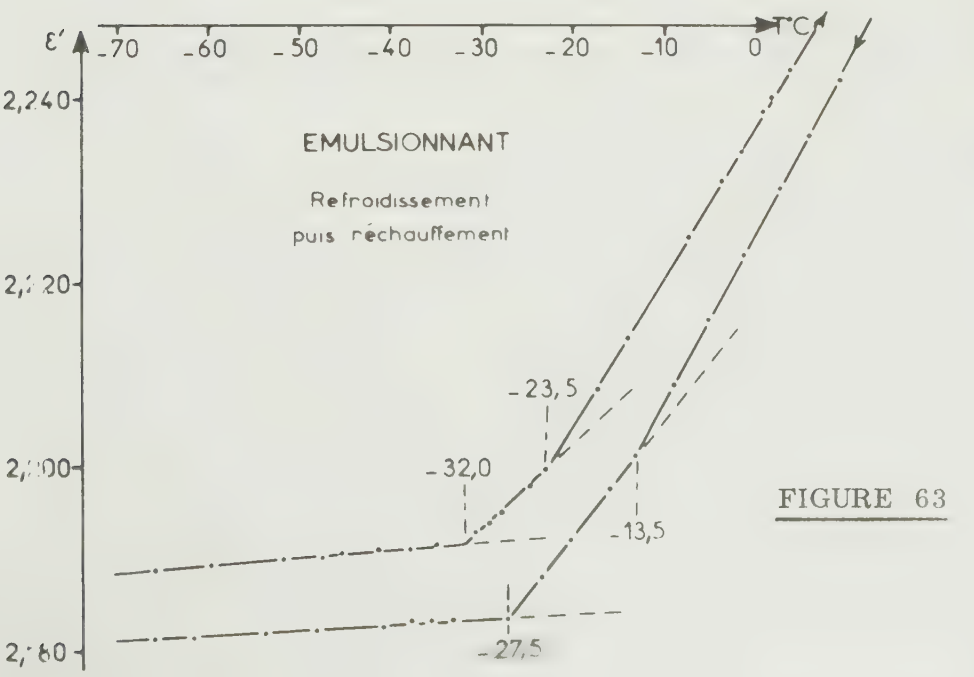


FIGURE 63

- C H A P I T R E IV -

ANALYSE THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

ANALYSE THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - DETERMINATION DES TEMPERATURES CRITIQUES.

L'étude des propriétés diélectriques, en hyperfréquences, de la glace macroscopique, de solutions salines congelées et d'émulsions d'eau nous a permis de mettre en évidence l'existence de "températures critiques T_a" auxquelles peuvent se produire des discontinuités de la dérivée $d\varepsilon'/dT$. Aux températures critiques les plus basses, on peut observer simultanément des discontinuités de ε' et de $d\varepsilon'/dT$.

Nous avons trouvé comme températures critiques :

- pour la glace macroscopique :

(°C)	-41,7	-32,7	-27,4	-24,2	-20,2	-18,3	-16,6	-14,6	-13,6

- pour des solutions salines congelées (NH_4Cl , KCl) :

(°C)	-41,2	-32,7	-27,5	-24,0	-20,4	-18,2	-16,3	-14,7	-13,5

- pour des émulsions d'eau :

(°C)	-54,5	-40,8	-32,5	-27,5	-24,0	-20,3	-18,1	-16,4	-14,6	-13,5

Si l'on excepte la valeur -54,5°C trouvée seulement pour des émulsions d'eau, on voit que l'on retrouve les mêmes températures critiques dans les trois cas, aux erreurs d'expérience près. Il est donc justifié, pour les déterminer avec la meilleure précision possible, de considérer la totalité de nos résultats expérimentaux.

On trouve ainsi :

(°C)	-54,5	-41,3	-32,6	-27,4	-24,0	-20,3	-18,2	-16,5	-14,6	-13,6

l'écart moyen étant généralement inférieur à 0,3°C .

On constate que ces températures, exprimées en degrés centigrades, ou ce qui revient au même, les différences $T_f - T_a$ dans toute échelle de températures, sont inversement proportionnelles à $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ et 12.

Le produit $n(T_f - T_a)$ prend en effet les valeurs ci-dessous :

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T_a (°C)	-54,5	-41,3	-32,6	-27,4	-24,0	-20,3	-18,2	-16,5	-14,6	-13,6
$n(T_f - T_a)$	163	165	163	165	168	162	164	165	161	163

On voit que :

$$n(T_f - T_a) = (164 \pm 4)°C \qquad \text{(ou °K)}$$

On peut donc représenter la suite des températures critiques par la relation générale :

$$T_a = T_f - \frac{\beta}{n}$$

avec $\beta = 164°C$ et $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ et 12. Du fait même de l'intervention de l'entier n, les températures critiques forment une suite quantifiée. On peut prévoir que pour $n \geq 13$ les températures critiques doivent peu différer les unes des autres ; il serait illusoire de chercher à les mettre en évidence expérimentalement avec notre appareillage. Nous n'avons pas expérimenté, par ailleurs, aux très basses températures. Il n'est donc pas impossible qu'il puisse exister une température critique au-dessous de -55°C et correspondant à $n = 2$.

Le tableau suivant, dans lequel nous avons rapporté les valeurs expérimentales et théoriques de T_a, montre que la formule proposée rend parfaitement compte des observations expérimentales, aux incertitudes près.

T_a (°C)										
Valeurs expérimentales	-54,5	-41,3	-32,6	-27,4	-24,0	-20,3	-18,2	-16,5	-14,6	-13,6
Valeurs théoriques	-54,7	-41,0	-32,8	-27,4	-23,4	-20,5	-18,2	-16,4	-14,9	-13,7

II - INTERPRETATION DES TEMPERATURES CRITIQUES.

1 . Rappels concernant la surfusion de l'eau.

Avant de tenter de donner une interprétation des températures critiques observées, il nous parait utile de rappeler brièvement quelques résultats relatifs à la surfusion de l'eau.

En 1952, C. LAFARGUE étudiant la surfusion de gouttes de quelques microns à quelques millimètres de diamètre, constata que leur congélation se produit au voisinage de températures plus probables formant une suite discontinue :

(°C) -41,0 -32,8 -27,4 -23,4 -20,5 -18,3 ...

Il remarqua, en outre, que la probabilité de congélation d'une goutte, à l'un de ces seuils, dépend des dimensions de celle-ci.

Il interprète ces résultats à partir des propriétés structurales du liquide. Il admet que des "germes solides", de quelques Angströms de diamètre, préexistent au sein du liquide surfondu, conséquence directe de l'ordre à faible portée révélé par les figures de diffraction des rayons X . Les dimensions de ces germes variant de façon discontinue, il doit en être de même des températures auxquels ils provoquent la rupture de la surfusion. Les degrés de surfusion (différences entre la température de fusion et les températures plus probables de congélation) doivent être inversement proportionnels aux premiers entiers successifs.

Cette théorie a été vérifiée expérimentalement, au laboratoire, par de nombreux auteurs, à savoir :

- L. BABIN, C. BONED, M. LERE-PORTE , P. XANS, D. CLAUSSE, D. SAVOIGNAC , J.P. LE PETIT et A. FARRANDO pour l'eau ordinaire, l'eau lourde, les solutions salines aqueuses (par analyse thermique différentielle et par analyse diélectrique en ondes kilométriques et centimétriques).

- P. MONGE et A. ARMAN pour le mercure, le bismuth, l'étain, le binaire mercure-indium , ...

Dans le cas de l'eau, les températures plus probables de rupture de surfusion sont correctement représentées par la relation :

$$T = T_f - \frac{\beta}{n}$$

avec $\beta = 164$ $n = 4 , 5 , 6 , 7 , 8$ et 9

Des travaux récents sur les propriétés diélectriques, aux basses températures, des huiles de vaseline contenant des traces d'eau semblent avoir permis de mettre en évidence les seuils correspondant à n = 2 et 3 (-82°C et -54,7°C) (D. HARRAN).

2 . Comportement de la glace macroscopique.

Pour interpréter les résultats de leurs expériences plusieurs auteurs ont été conduits à envisager la diffusion de molécules d'eau dans la glace selon divers mécanismes. K. ITAGAKI pense qu'il s'agit de "molécules libres interstitielles".

Rappelons aussi que H.S. FRANK fait intervenir des "agrégats fluctuants" pour expliquer la relaxation diélectrique de la glace.

D'après J.D. BELL, R.W. MYATT et R.E. RICHARDS qui ont étudié tout récemment la glace par R.M.P., de 0°C à -20°C, il existerait une véritable"phase liquide" dans la glace pure polycristalline.

Or, notre étude de la glace macroscopique nous a permis de mettre en évidence des températures critiques qui sont identiques, aux incertitudes près, aux températures plus probables de congélation de l'eau surfondue.

Elle semble donc confirmer la présence, au sein de la glace, de molécules d'eau ou plutôt de paquets de molécules d'eau, moins liées que celles qui forment le réseau tridimensionnel.

La première idée que suggère cette conclusion est que la congélation de l'échantillon n'est pas totale à la température T_{ec} et qu'elle se termine au-delà de cette température. Autrement dit, des inclusions liquides de très petites dimensions seraient présentes dans la matrice cristalline aux températures $T < T_{ec}$ et congèleraient aux seuils plus probables de rupture de surfusion de l'eau.

En faveur de cette hypothèse, nous avons fait les deux constatations suivantes :

- Au cours du refroidissement il apparaît parfois une discontinuité de ε' à l'une des températures critiques. Ce n'est jamais le cas au cours du réchauffement jusqu'à la température de fusion.

- Après un refroidissement suffisant (jusqu'à -50°C par exemple) on n'observe plus d'anomalie au cours du réchauffement jusqu'à la température de début de préfusion : la courbe $\varepsilon'(T)$ est pratiquement linéaire dans cet intervalle de températures.

Cependant cette hypothèse ne nous semble pas totalement satisfaisante car après un refroidissement jusqu'à -30°C par exemple on observe généralement encore au réchauffement des discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ et ces dernières se produisent à des températures apparemment quelconques de la suite des températures plus probables de congélation de l'eau.

De façon plus générale nous pouvons dire que ces anomalies représentent des effets coopératifs attribuables aux molécules relativement libres qui relaxent en hyperfréquences.

3 . Comportement des émulsions d'eau et de glace .

Pour comprendre les résultats relatifs aux émulsions, il est nécessaire de faire tout d'abord quelques remarques sur leur structure .

On doit, en effet, distinguer deux sortes d'eau dans les émulsions :

- l'eau dispersée sous la forme de gouttes de quelques microns de diamètre qui congèlent vers -41°C ainsi que le prouvent nos propres expériences et d'autres travaux effectués au laboratoire. Les études cinétiques effectuées, soit par enthalpimétrie (J. BROTO) , soit par analyse d'impédance (J. LACHAISE) , prouvent notamment que très peu de gouttes congèlent au-dessus de cette température, à moins que l'on n'attende plusieurs jours, voire plusieurs semaines.

- une eau liée à la lanoline, dont l'état ne semble pratiquement pas modifié lors d'un refroidissement de la température ambiante jusqu'à -75°C . La lanoline "pure" contient toujours, en fait, de l'eau liée.

Nos expériences sur la lanoline "pure" prouvent que les températures critiques observées dans ce cas doivent être attribuées à cette eau liée.

Avec les émulsions d'eau surfondue, lorsqu'on augmente la fraction volumique de phase dispersée, on observe au cours du refroidissement de brusques diminutions de $d\varepsilon'/dT$ avec les émulsions à 0,5 % , puis de brusques augmentations de $d\varepsilon'/dT$ avec les émulsions à 2 % (ou plus). Cette différence montre que les phénomènes observés avec les émulsions à 2 % (ou plus) ne peuvent être attribués qu'aux gouttes liquides dispersées dans la lanoline.

Lorsque les gouttes ont congelé vers -41°C , le refroidissement étant effectué jusqu'à -60°C par exemple, elles doivent se comporter comme la glace macroscopique. Autrement dit, elles ne doivent plus présenter de températures critiques au réchauffement. On peut toutefois continuer à repérer des températures critiques dues à l'eau liée à la lanoline.

Cette analyse est confirmée par le fait que les émulsions congelées présentent toujours les mêmes propriétés, quelle que soit la fraction volumique de phase dispersée : ces propriétés sont précisément celles de la lanoline (au-dessous de -10°C).

Enfin, il est intéressant de noter que, pour les mêmes raisons, la température critique de -54,5°C doit être attribuée à l'eau liée à la lanoline. En effet, on observe toujours à cette température une diminution de $d\varepsilon'/dT$ au refroidissement, quelle que soit la valeur de ϕ.

Les résultats qui viennent d'être rapportés ont une grande importance car ils montrent que les températures critiques observées sont relatives à des transitions à l'état liquide. Ils confirment donc nos conclusions relatives à la glace macroscopique.

Ils permettent, en outre, de comprendre pourquoi les températures critiques sont identiques aux températures plus probables de congélation de l'eau surfondue.

En effet, lorsque la congélation de l'eau ne se produit pas, à l'une des températures plus probables de rupture de surfusion, on observe éventuellement une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ à cette température. Il est donc logique de penser qu'il se produit aux températures critiques des phénomènes coopératifs au sein du liquide et que, suivant leur importance, on puisse - ou bien ne rien observer (absence d'anomalie de ε' et $d\varepsilon'/dT$) - ou bien observer une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ (la transition présente alors certains caractères relatifs aux transitions du second ordre) - ou bien observer la rupture de la surfusion qui est accompagnée d'une discontinuité de ε'.

Ces conclusions sont confirmées par les expériences que nous avons rapportées au Chapitre III (B, 4, a) : Nous avons montré que la façon par laquelle se manifeste la cristallisation d'une solution saline aqueuse, à la température T_α, dépend de sa concentration en sel. Quand celle-ci diminue, on observe à la température T_α d'abord une chute de ε', puis une simple discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ et enfin la continuité de ces deux grandeurs.

Au réchauffement, la fusion eutectique se manifeste d'abord par une brusque augmentation de ε', puis par un simple changement de pente et finit par disparaître complètement.

L'aspect des phénomènes est donc, en tous points, comparable à celui que l'on observe pour les températures critiques (discontinuité de ε' ; continuité de ε' mais discontinuité de $d\varepsilon'/dT$; continuité de ε' et de $d\varepsilon'/dT$).

Or il est bien évident que la diminution de la teneur en sel est accompagnée d'une diminution des effets coopératifs aux températures T_E et T_α .

Notons, enfin, que nos résultats sont à rapprocher de ceux de M. LERE PORTE et L. DELAGE qui observent, par réfractométrie et conductimétrie, des discontinuités des dérivées dn/dT et dχ/dT de l'indice de réfraction et de la conductivité, lorsqu'on refroidit une solution saline aqueuse, "à la traversée des courbes d'équilibre" du diagramme de phases, sous réserve que le changement d'état du premier ordre n'ait pas lieu.

On peut, dès lors, s'attendre à ce que, pour des émulsions de solutions salines aqueuses, les températures critiques soient définies par le réseau quantifié des courbes d'hypercongélation (136) associées aux différents seuils de rupture de surfusion de l'eau.

C'est bien ce que confirme une étude que nous avons effectuée par la suite avec la collaboration de J. PEYRELASSE sur des émulsions de solutions aqueuses de NH_4Cl de différentes concentrations (Figure 64) .

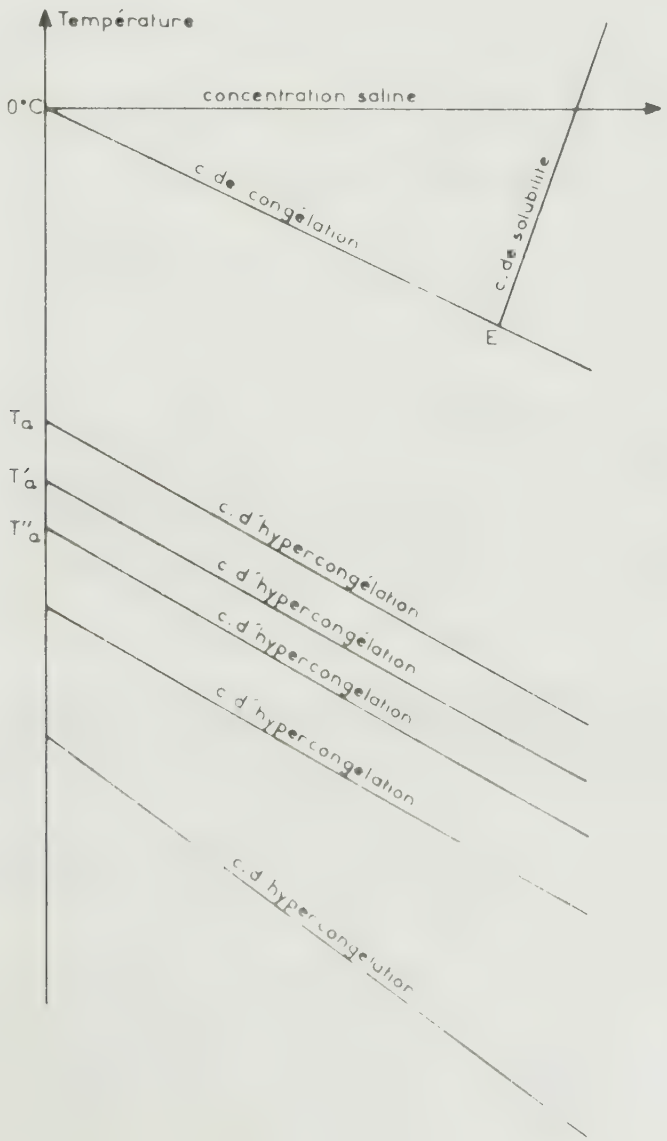


FIGURE 64

Les courbes déterminées point par point d'après les discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ coïncident avec les courbes d'hypercongélation déjà définies comme étant le lieu des points représentatifs des congélations (Figure 64) et obtenues par analyse thermique différentielle par D. CLAUSSE.

4 . Solutions salines congelées.

Il peut paraître paradoxal de retrouver les mêmes températures critiques pour des solutions salines congelées de différentes concentrations et pour la glace macroscopique. L'explication ne soulève, en fait, aucune difficulté.

Lorsqu'on refroidit une solution saline de concentration inférieure à celle de l'eutectique (plus précisément inférieure à celle du point hypereutectique), on observe la rupture de la surfusion en premier ; dès lors l'échantillon est constitué de glace macroscopique en équilibre avec une solution elle-même macroscopique, dont la concentration est donnée, en fonction de la température, par la courbe de congélation du diagramme de phases, ou par son prolongement métastable au-dessous de la température eutectique. On sait, en effet, que le sel ne cristallise pas à cette température T_E et que la rupture de la sursaturation se produit à la température T_α qui correspond au point de rencontre du prolongement métastable de la courbe de congélation avec la courbe d'hypersolubilité (136) relative à la solution macroscopique.

Pour des solutions macroscopiques de NH_4Cl on a :

$T_E \sim -16°C$ $T_\alpha \sim -22°C$

On doit donc observer tout d'abord les températures critiques relatives à la glace macroscopique présente dans l'échantillon. Il est impossible, par contre, de mettre en évidence les températures critiques relatives à la solution et définies par les courbes d'hypercongélation, puisque la solution est en équilibre thermodynamique avec la glace. On peut toutefois prévoir des températures critiques simplement définies par une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$, qui sont relatives à la solution et confondues avec les températures T_E et T_α.

La première est difficile à mettre en évidence avec certitude, car elle coïncide pratiquement avec une température critique de la glace macroscopique pure.

La seconde peut, par contre, être détectée expérimentalement ainsi que le prouve l'analyse ci-dessous.

Nous avons vu qu'un échantillon provenant d'une solution aqueuse de NH_4Cl 0,01 F présente une fusion eutectique beaucoup plus importante après un refroidissement jusqu'à -60°C qu'après un refroidissement jusqu'à une température peu inférieure à T_α . Cet accroissement d'importance de la fusion eutectique prouve qu'une cristallisation supplémentaire, autre que celle de la solution macroscopique qui se manifeste toujours à T_α , s'est produite au refroidissement entre T_α et -60°C. Ceci est confirmé par le fait que, parallèlement, se produit la disparition, au cours du réchauffement, du brusque changement de pente à T_α de la courbe $\varepsilon'(T)$.

On peut interpréter la totalité de ces résultats si l'on admet la présence, au sein de l'échantillon, d'une solution interstitielle en équilibre thermodynamique avec la glace.

En effet, pour une telle solution, la cristallisation saline implique des métastabilités plus importantes que pour la solution macroscopique et doit se produire, par conséquent, à une température $T_{\alpha'} < T_\alpha$.

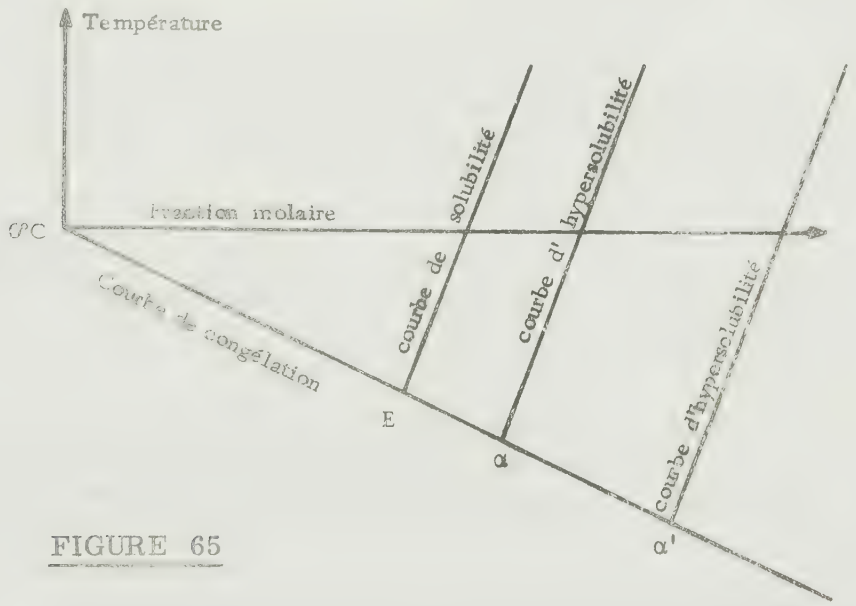


FIGURE 65

T_α est donc une température critique à laquelle se produit une transition à l'état liquide au sein de la solution interstitielle en équilibre thermodynamique avec la glace. Elle peut être masquée, au refroidissement, par la cristallisation de la solution macroscopique qui est accompagnée d'une brusque diminution de ε'. On peut l'observer, par contre, au réchauffement si le refroidissement de l'échantillon n'a pas été poussé jusqu'à la température $T_{\alpha'}$.

Lorsque le refroidissement est poussé jusqu'à la cristallisation de la solution interstitielle, celle-ci n'existe plus et l'on ne peut plus observer de transition à la température T_α ; parallèlement, la fusion eutectique est plus marquée qu'après cristallisation de la solution macroscopique seule.

On est donc conduit à admettre que les échantillons de glace provenant de solutions salines aqueuses présentent, d'une part des molécules d'eau moins liées que celles qui forment le réseau tridimensionnel, d'autre part des inclusions de solution.

Avec une solution initiale de NH_4Cl 0,01 F nous avons rarement obtenu une chute de ε' à T_α au cours du refroidissement mais beaucoup plus souvent un simple changement de pente de la courbe représentative de $\varepsilon'(T)$, sans chute de ε'. Ce changement de pente est du même ordre de grandeur que celui obtenu à la même température au cours du réchauffement, si le refroidissement n'a pas été poursuivi jusqu'à la cristallisation des inclusions de solution. Cela signifie qu'avec une solution initiale aussi diluée, la plus grande partie de la solution se trouve sous forme de solution interstitielle.

L'étude des émulsions de solutions de chlorure d'ammonium, que nous avons effectuée par la suite avec la collaboration de J. PEYRELASSE, confirme ces différentes conclusions.

Ainsi une émulsion de solution aqueuse de chlorure d'ammonium, contenant des gouttelettes de solution en équilibre thermodynamique avec de la glace, présente une cristallisation saline à une température $T_{\alpha'} \sim -50°C$. $T_{\alpha'}$ est bien compris entre T_α et $-60°C$.

Avec les émulsions on a pu montrer aussi la présence de solution liquide à des températures inférieures à celles des congélations définissant la courbe d'hypercongélation correspondant au seuil de $-41°C$.

Ainsi une émulsion à 5 % d'une solution de fraction molaire 0,025, qui présente au cours du refroidissement une congélation définissant un point de cette courbe, peut aussi présenter au réchauffement les mêmes températures critiques qu'au refroidissement. Sur la Figure 66, on observe au réchauffement d'une de ces émulsions une transition (à $-38°C$) définissant un point d'une courbe d'hypercongélation, une transition à la température T_α de la solution macroscopique et enfin la fusion eutectique.

On voit donc, qu'après refroidissement jusqu'à $-60°C$, l'émulsion comporte à la fois de la solution liquide, des gouttes qui ont congelé mais n'ont pas cristallisé, et des gouttes qui ont à la fois congelé et cristallisé.

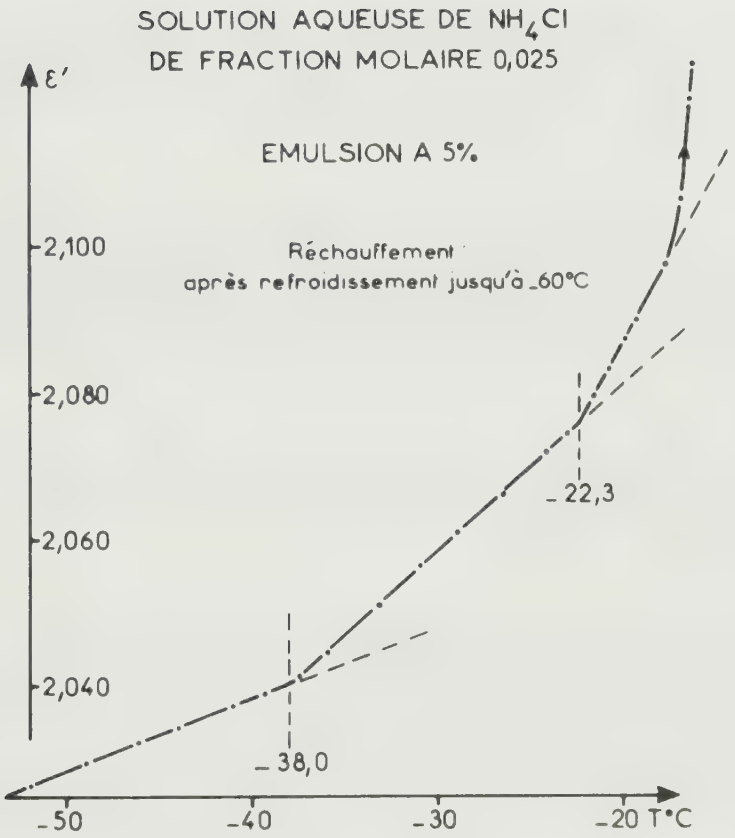

SOLUTION AQUEUSE DE NH_4Cl
DE FRACTION MOLAIRE 0,025
EMULSION A 5%
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à -60°C
ε'
2,100
2,080
2,060
2,040
-22,3
-38,0
-50
-40
-30
-20 T°C

FIGURE 66

III - INFLUENCE DU TEMPS SUR LES PHENOMENES OBSERVES.

1 . Cas de la glace macroscopique : disparition des températures critiques.

Nous avons montré,expérimentalement,qu'un échantillon de glace macroscopique ne présente plus de températures critiques lorsqu'on l'a maintenu suffisamment longtemps à une température assez élevée (2 mois par exemple, à une température comprise entre -20°C et -10°C) .

Cet effet du temps est à rapprocher d'observations de H. MULLER-KRUMBHAAR qui constata que les imperfections de réseau, créées par irradiation de la glace à l'aide de neutrons et de rayons γ , disparaissent spontanément au bout de plusieurs mois à -16°C . C'est le phénomène de restauration (ou de recristallisation) bien connu des métallurgistes.

Rappelons, par ailleurs, que H. GRANICHER explique la diminution de la densité de la glace au cours du temps (3 % environ) par une diffusion de molécules d'eau interstitielles .

On est tenté de donner une interprétation identique du phénomène d'évolution que nous observons. Les réarrangements structuraux qui seraient localisés et qui se feraient brusquement à des températures critiques au cours du refroidissement, pourraient être la conséquence d'un phénomène de diffusion dans le cas d'une évolution au cours du temps, lorsqu'on maintient la température fixe.

La même hypothèse a dû être formulée par G. EVRARD pour expliquer l'évolution des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible, aux basses fréquences. Rappelons que cette évolution se traduit par une diminution au cours du temps de l'énergie d'activation de relaxation depuis la valeur 0,58 eV jusqu'à 0,23 eV (C. LAFARGUE et L. BABIN) et même 0,16 eV (A. BARBIER). L'étude cinétique de cette évolution révèle, par ailleurs, l'existence d'une suite quantifiée de valeurs plus probables de l'énergie d'activation donnée par

$$U = U_o + n \,.\, \Delta U \qquad \left\{ \begin{array}{l} U_o = -0,042\ \text{eV} \\ \Delta U = 0,069\ \text{eV} \\ 3 \leqslant n \leqslant 9 \end{array} \right.$$

et à laquelle on peut associer la suite quantifiée des températures plus probables de congélation de l'eau surfondue (G. EVRARD). On trouve :

$$T = T_f - \frac{\beta}{n}$$

avec $\beta = -T_f \,.\, \dfrac{U_o}{\Delta U} \sim 166$ $\qquad (3 \leqslant n \leqslant 9)$

2 . Cas des solutions salines congelées : disparition de la fusion eutectique.

Rappelons l'expérience suivante, relative à une solution de chlorure d'ammonium 0,01 F . L'échantillon est refroidi jusqu'à -60°C environ puis réchauffé et maintenu à -5°C pendant un certain laps de temps. On note l'amplitude de la fusion eutectique au cours du réchauffement.

Si l'on répète la même opération, après différents temps de séjour à -5°C , on constate que l'amplitude de la fusion eutectique décroît régulièrement. Au bout de 45 jours, elle ne se manifeste plus que par un simple changement de pente de la courbe $\varepsilon'(T)$. Elle peut même disparaître complètement.

Cette expérience prouve que l'importance des effets coopératifs, à la température eutectique, décroît progressivement au cours du temps ; il semble que la solution macroscopique et la solution interstitielle finissent par disparaître complètement, si la solution initiale est suffisamment diluée et si le temps de conservation à -5°C est assez grand.

On est conduit à penser qu'il se produit une diffusion des ions hors de la solution (macroscopique et interstitielle), qui provoque la congélation de la solution en équilibre thermodynamique avec la glace.

Cette interprétation est en accord avec des expériences effectuées ensuite par A. BARBIER en ondes kilométriques. Celui-ci constata que le demi-cercle de Cole-Cole relatif à un échantillon de glace que l'on met en relation avec une solution de NH_4Cl en équilibre thermodynamique avec la glace à -10°C, se déforme progressivement et finit par disparaître au bout de quatre jours pour laisser la place à une courbe de conductivité.

PREFUSION .

Avant d'analyser les résultats relatifs à la préfusion de la glace, rappelons brièvement quelques études antérieures portant sur le même domaine de température.

FAPP, étudiant les phénomènes relatifs à la surface de la glace, aboutit à des résultats différents par l'apparition entre -7°C et -5°C d'une pellicule d'eau dont l'épaisseur augmenterait ensuite avec l'élévation de la température. Cette interprétation est en accord avec les travaux théoriques de N. H. FLETCHER qui prévoit que le film liquide apparaîtrait entre -10°C et -2°C et aurait évidemment disparu à 0°C.

On sait aussi que, sous l'action d'un rayonnement approprié, on observe le phénomène de Tyndall (93) à la surface de la glace et que la fusion ne se produit pas sur cette surface. H. BLICKS , H. EGGER et N. RIEHL, ayant utilisé de solutions aqueuses très diluées de NH_4F et de HF dans un tube à une extrémité duquel ils placèrent un petit cristal, constatèrent que la fusion se produit, d'abord, là où les défauts d'ordre sont les plus nombreux et où la concentration en sel est la plus grande, et que la température de fusion est en relation avec le rayon de base du tube.

B. J. LUYET , P. M. GEHENIO et D. SAGER ont observé au microscope la recristallisation avant fusion de la glace pure.

Considérons maintenant nos résultats :

Un réchauffement de l'échantillon produirait la libération par-tielle des molécules du réseau de la glace. Le nombre de molécules libérées ne serait appréciable qu'à partir de -10°C environ : il serait alors d'autant plus important que la température est plus élevée.

Si on stabilise la température à une valeur déterminée, cette libération de molécules se poursuivrait pendant un certain laps de temps aux températures les plus élevées (pendant 8 minutes à -3°C par exemple).

Outre la fixation de la température d'une part, et la diffusion de ces molécules d'autre part, permettraient aussi le réarrangement spontané de ces dernières au bout d'un temps qui serait d'autant plus long que la température est

Au cours d'un réchauffement quasi continu, seule la libération manifesterait expérimentalement ; leur réarrangement, lui, parce qu'il représenterait alors un phénomène

Au contre, le réchauffement est stoppé à une certaine tem-pérature ment se manisfesterait après équilibre thermique et libération des molécules supplémentaires. Ceci expliquerait les évolutions

de permittivité complexe observées à température fixe, au voisinage de la fusion. Si la température n'est pas trop élevée, l'effet de libération des molécules serait finalement compensé par l'effet de leur réarrangement.

L'augmentation des défauts de réseau favoriserait la libération de molécules du réseau de la glace. L'augmentation des contraintes subies par l'échantillon au moment de sa formation, de même que la présence d'ions, tels que K^+, perturbant le réseau, diminueraient la température de première évolution du type II.

V - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS.

1 . En fonction de la fraction volumique et de la fréquence.

Quand on disperse un corps 1 présentant une absorption dipolaire Debye dans un émulsionnant 2 quelconque, l'émulsion ainsi réalisée présente un maximum d'absorption se situant à une fréquence différente de celle de la phase dispersée.

Les lois de mélange permettent, en principe, de prévoir le déplacement de cette bande d'absorption lorsqu'on fait varier la fraction volumique de la phase dispersée ϕ . Elles représentent en effet des relations liant les permittivités ε_1 , ε_2 des composants 1 , 2 avec la permittivité du mélange ε et la fraction volumique ϕ Si le composant 1 , par exemple, présente une bande d'absorption dipolaire Debye connue, "l'injection" de ε_1 dans une loi de mélange permet de calculer ε et d'en déduire graphiquement la position de la bande d'absorption du mélange.

De nombreuses lois de mélange sont proposées dans la littérature. Presque toutes peuvent être déduites d'une formule générale démontrée par REYNOLDS et HOUGH.

Ces auteurs définissent les permittivités du mélange, du composant 1 et du composant 2 par les rapports correspondants des valeurs moyennes de l'induction et du champ électrique statiques calculées pour le volume occupé par chacun d'eux, tous les champs étant supposés parallèles.

$$\varepsilon_o \varepsilon' = \frac{\overrightarrow{D_m}}{\overrightarrow{E_m}} \qquad \varepsilon_o \varepsilon'_1 = \frac{\overrightarrow{D_{1m}}}{\overrightarrow{E_{1m}}} \qquad \varepsilon_o \varepsilon'_2 = \frac{\overrightarrow{D_{2m}}}{\overrightarrow{E_{2m}}}$$

En appelant ϕ et $(1 - \phi)$ les fractions volumiques occupées par les composants 1 et 2 dans le mélange, ils admettent que :

$$\overrightarrow{D_m} = \phi \overrightarrow{D_{1m}} + (1 - \phi) \overrightarrow{D_{2m}}$$

$$\overrightarrow{E_m} = \phi \overrightarrow{E_{1m}} + (1 - \phi) \overrightarrow{E_{2m}}$$

Ils définissent des rapports de champs :

$$f_1 = \frac{\overrightarrow{E_{1m}}}{\overrightarrow{E_m}} \qquad \text{et} \qquad f_2 = \frac{\overrightarrow{E_{2m}}}{\overrightarrow{E_m}}$$

et obtiennent finalement :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 + (\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2) f_1 \phi$$

ou encore :

$$(\varepsilon' - \varepsilon'_1) \phi f_1 + (\varepsilon' - \varepsilon'_2) (1 - \phi) f_2 = 0$$

Cette dernière équation est l'équation de REYNOLDS et HOUGH. Les formules des mélanges diffèrent entre elles par les valeurs de f_1 et de f_2, suivant la forme des particules dispersées ou mélangées. Bien qu'établies pour des champs électriques statiques, elles sont transposables au cas de champs alternatifs sinusoïdaux.

Citons ici la loi des mélanges d'HANAI, qui représente la synthèse de plusieurs lois relatives aux mélanges obtenus en dispersant, sous forme de particules sphériques, une substance (1) au sein d'une substance (2) constituant la phase continue de la dispersion .

Dans ce cas, en effet, mais pour de faibles fractions volumiques ϕ de phase dispersée, O. WIENER et Lord RAYLEIGH ont proposé la relation suivante pour les champs électriques statiques :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon'_2}{\varepsilon' + 2\varepsilon'_2} = \frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 + 2\varepsilon'_2} \phi$$

où ε', ε'_1 et ε'_2 sont les permittivités statiques du mélange, de la phase dispersée et de la phase continue.

Cette relation, reliant les permittivité statiques, a été généralisée par K. W. WAGNER au cas des permittivités complexes de mélanges soumis à des champs alternatifs sinusoïdaux ; la loi de K. W. WAGNER s'écrit donc :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \phi$$

où ε, ε_1 et ε_2 sont les permittivités complexes du mélange, de la phase dispersée et de la phase continue.

Cette loi a été démontrée par L. LEWIN dans le cas de champs de hautes fréquences se propageant dans un milieu où les sphères présentent un arrangement quadratique au sein du milieu continu, le rayon de ces sphères restant petit devant la longueur d'onde du champ appliqué.

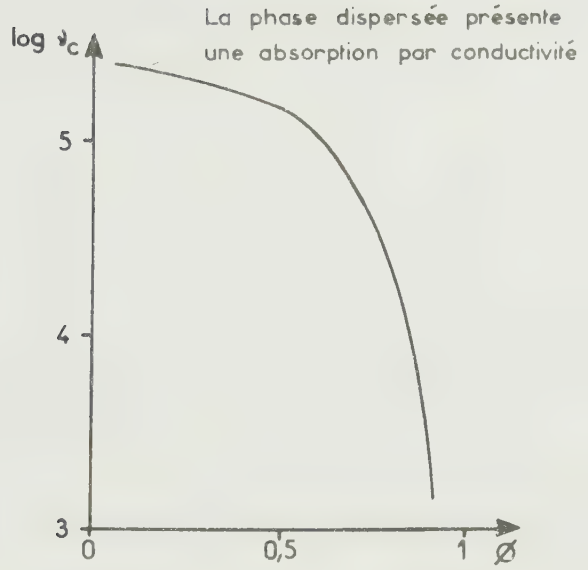
Dans ces relations, la permittivité statique ou complexe qui entoure une sphère quelconque est prise égale à celle de la phase continue et, pour cette raison, elles ne sont valables que pour les faibles fractions volumiques de phase dispersée. Si on augmente ϕ , la permittivité du milieu qui entoure une sphère ne peut plus être prise égale à celle de la phase continue ; il faut tenir compte de l'accroissement de permittivité résultant de l'augmentation de ϕ ; pour obtenir, dans ce cas, l'expression de la permittivité du mélange, D. A. G. BRUGGEMAN a procédé par intégration à partir de la formule de O. WIENER et de Lord RAYLEIGH. L'expression obtenue, relative aux permittivités statiques, est :

$$\frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 - \varepsilon'} = \frac{1}{(1-\phi)} \left(\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'} \right)^{1/3}$$

De la même façon, HANAI a obtenu par intégration de l'expression de K. W. WAGNER l'expression suivante relative aux permittivités complexes :

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon} = \frac{1}{(1-\phi)} \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon} \right)^{1/3}$$

M. CLAUSSE a effectué une analyse numérique de la loi d'HANAI . Il a considéré successivement le cas où la phase dispersée présente une absorption par conductivité (émulsion d'eau en basses fréquences) et celui où elle présente une absorption dipolaire Debye (émulsion de glace en basses fréquences), le support émulsionnant ne présentant pas d'absorption. Supposant connues la permittivité complexe de la phase dispersée et celle du support émulsionnant à toute fréquence, il a "injecté" ces valeurs dans la loi d'HANAI pour calculer la permittivité complexe de l'émulsion en fonction de la fréquence. Il trouve que, dans les deux cas, l'émulsion doit présenter une relaxation caractérisée par un demi-cercle de Cole Cole . Nous donnons (Figure 67) l'allure de la variation de la fréquence ν_c relative au maximum d'absorption en fonction de la fraction volumique, dans les deux cas considérés.



EMULSION

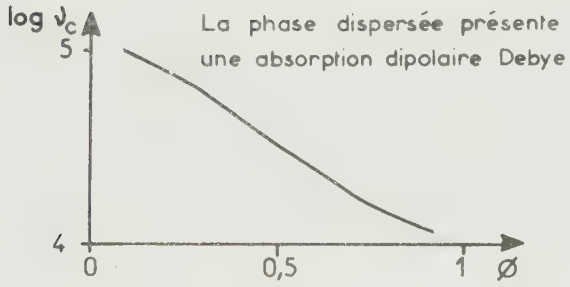


FIGURE 67

Pour le domaine de relaxation dû à la conductivité, il a pu vérifier expérimentalement avec J. LACHAISE que les émulsions d'eau présentent une absorption caractérisable par un demi-cercle de Cole Cole et que les expressions limites relatives aux basses et hautes fréquences de la formule d'HANAI sont approximativement vérifiées. Pour une émulsion d'eau, à la température ambiante, il a trouvé que le maximum d'absorption de la bande due à la conductivité de la phase dispersée se situait vers 2 MHz pour $\phi = 0,27$ (Figure 68), vers 800 KHz pour $\phi = 0,36$ et vers 600 KHz pour $\phi = 0,47$.

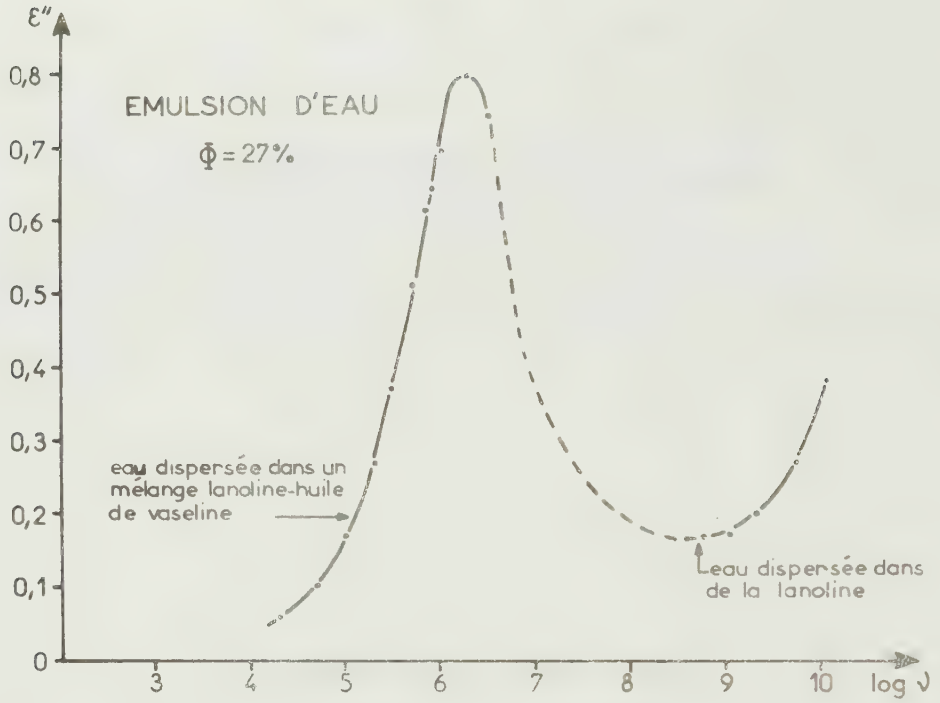


FIGURE 68

Quant au domaine dû à la relaxation dipolaire de l'eau dispersée, nous avons nous-même montré avec J. LECHENAUD qu'il est situé en hyperfréquences, comme celui de l'eau macroscopique ; les courbes indiquent, en effet, une augmentation de ε'' avec la fréquence, mais le maximum d'absorption se situe au-delà des fréquences utilisées ; la variation de fréquence n'est donc pas suffisante pour montrer l'existence éventuelle d'un demi-cercle de Cole Cole (Figure 68).

2 . En fonction de la fraction volumique et de la température .

Avant d'étudier les variations de la permittivité complexe d'une émulsion d'eau avec la température, nous avons d'abord situé la bande d'absorption de l'eau dans l'échelle des températures, à 10 GHz .

La permittivité complexe de l'eau a souvent été mesurée en hyperfréquences (80) (121) (130) (128) (35) ; mais la plupart des valeurs que nous avons trouvées dans la littérature sont relatives à des températures supérieures à 0°C . Or, le maximum d'absorption à 10 GHz est obtenu à température négative, avant la congélation de l'eau.

La courbe $\varepsilon''(T)$, que nous avons obtenue, permet en effet de situer le maximum d'absorption vers - 4°C (Figure 69). La partie correspondante de $\varepsilon'(T)$ est sensiblement linéaire, puisqu'elle correspond au point d'inflexion de cette courbe.

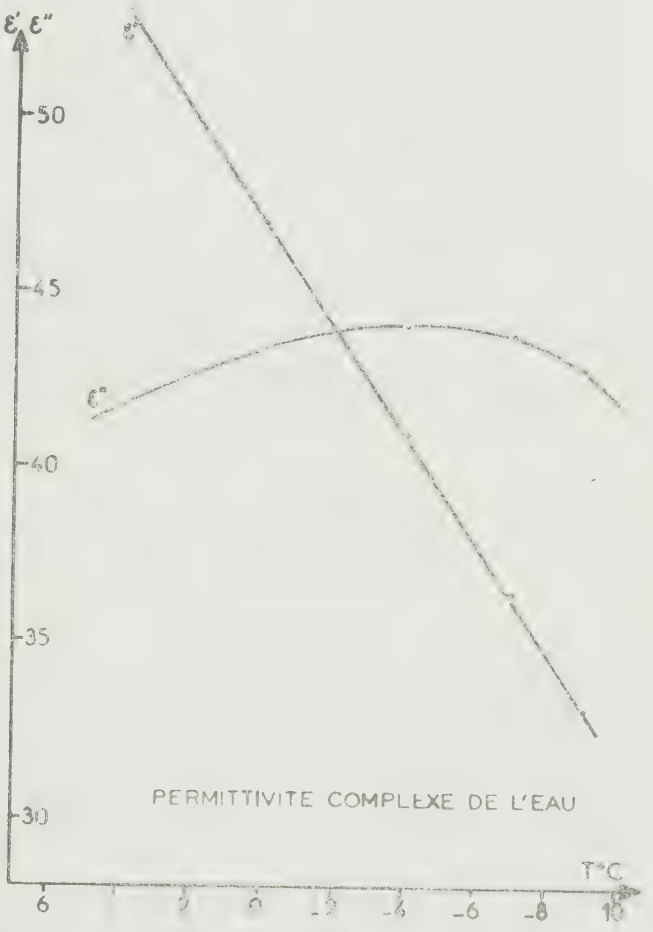


FIGURE 69

Pour situer les bandes d'absorption des émulsions, nous avons effectué une série de mesures rapides destinées simplement à fournir l'allure des variations de la permittivité et de l'absorption. De ce fait, nous n'avons pas pris toutes les précautions signalées dans le chapitre II et destinées à faire des mesures très précises de la permittivité. Cependant, pour mesurer la faible absorption des émulsions de faible fraction volumique, nous avons dû augmenter l'épaisseur des échantillons -c'est-à-dire la profondeur des cellules- pour leur faire atteindre 25 mm.

On ne constate pas de maximum d'absorption de l'émulsion à la température du maximum d'absorption de l'eau (Figure 70). La bande d'absorption due à la relaxation de l'eau dispersée est déplacée vers les basses températures à la fréquence considérée -c'est-à-dire vers les hautes fréquences, à température fixe ; ce résultat est en accord avec les déductions tirées de l'étude des lois des mélanges.

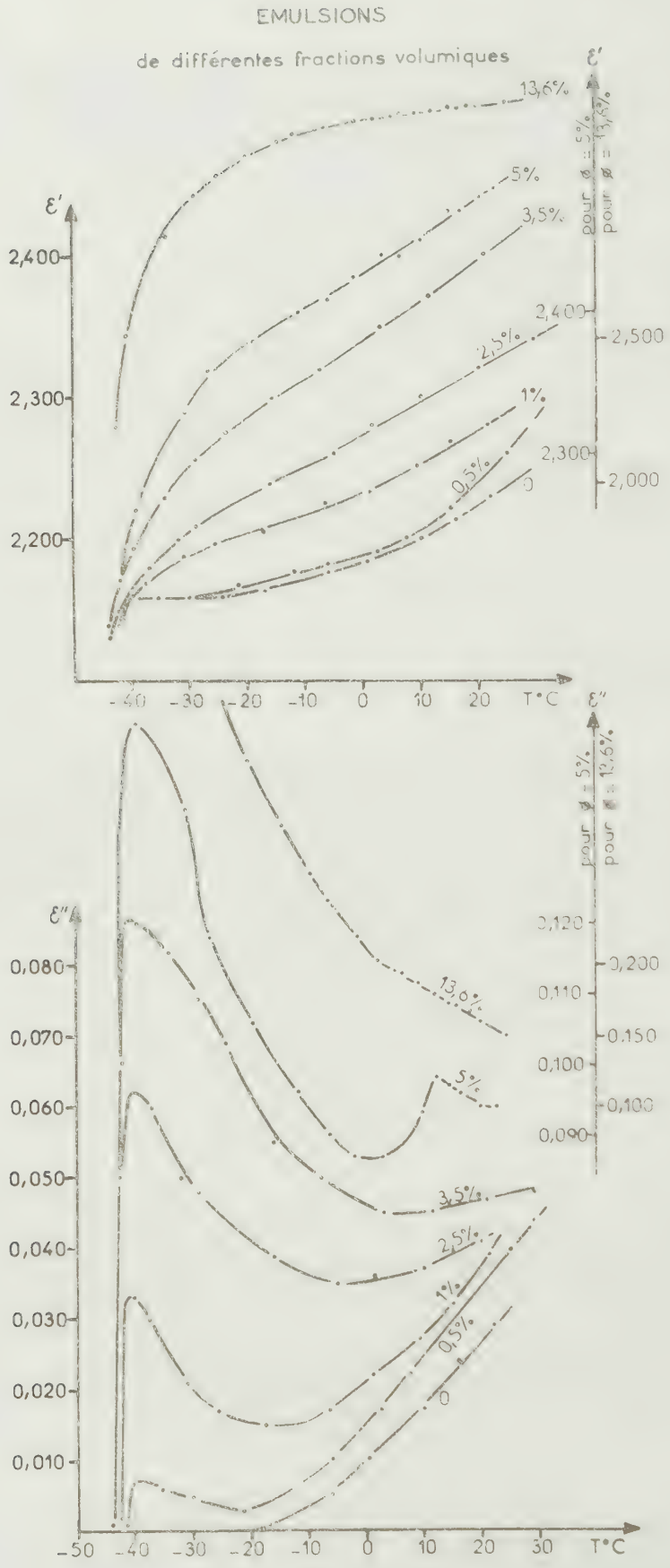

EMULSIONS
de différentes fractions volumiques
ε'
2,400
2,300
2,200
13,6%
5%
3,5%
2,5%
1%
0,5%
0
pour ø = 5%
pour ø = 13,6%
2,400
2,300
2,500
2,000
-40 -30 -20 -10 0 10 20 T°C
ε"
0,080
0,070
0,060
0,050
0,040
0,030
0,020
0,010
0,120
0,110
0,100
0,090
0,200
0,150
0,100
-50 -40 -30 -20 -10 0 10 20 30 T°C

FIGURE 70

Lorsque la fraction volumique est élevée ($\phi > 15\%$), la bande d'absorption paraît unique dans l'intervalle de température +20°C à -40°C. Lorsque ϕ diminue, les lois des mélanges permettent de prévoir (Figure 67) que cette dernière se déplace vers les hautes fréquences, à température fixe, c'est-à-dire vers les basses températures, à fréquence fixe.

En même temps, lorsque ϕ diminue, il apparaît à 10 GHz une deuxième bande de faible intensité aux plus hautes températures. La courbe représentative de log $\nu_c = f(\phi)$ (Figure 67) et les résultats expérimentaux relatifs à la bande d'absorption due à la conductivité de l'eau dispersée montrent que cette deuxième bande d'absorption n'est pas due à cette conductivité. Il s'agirait donc probablement de la bande due à "l'eau liée" présente dans la lanoline.

Cette "eau liée" deviendrait en moyenne de plus en plus libre au fur et à mesure que la fraction volumique de phase dispersée augmente. La bande de relaxation correspondante se déplacerait ainsi vers les basses températures, à fréquence fixe. Nous constatons, en effet, qu'à 10 GHz son maximum se situe à une température supérieure à 20°C jusqu'à $\phi = 3,5\%$, qu'il se trouve vers 12°C pour $\phi = 5\%$. Puis cette bande, se rapprochant de la première, est masquée par celle-ci.

Vers -41°C, l'absorption diminue brusquement : il se produit une congélation au sein de la phase dispersée.

Au point de vue diélectrique, cette congélation entraîne une augmentation du temps de relaxation moyen, c'est-à-dire un déplacement de la bande d'absorption de l'émulsion vers les basses fréquences, à température fixe, c'est-à-dire vers les hautes températures, à fréquence fixe. Ce déplacement est d'autant plus grand que la quantité d'eau qui congèle est elle-même plus grande.

La congélation peut donc se manifester de diverses façons, selon la position initiale de la bande d'absorption et la quantité d'eau qui congèle.

Mais l'expérience nous a permis de mettre également en évidence, aussi bien pour les émulsions que pour la glace macroscopique, de brusques changements de pente de la courbe $\varepsilon'(T)$, sans discontinuité de ε'. Pour les émulsions, les discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ sont de deux types différents : pour une même variation de température, on peut obtenir soit une augmentation, soit une diminution de $d\varepsilon'/dT$, selon la fraction volumique de phase dispersée.

Ces deux types de discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ peuvent s'expliquer de la façon suivante :

Supposons que, pour une bande d'absorption, l'échantillon (émulsion ou glace macroscopique) obéisse aux équations de Debye ; nous aurons :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

où ε_s et ε_∞ représentent les permittivités basses fréquences et hautes fréquences relatives aux extrêmités de cette bande d'absorption de l'échantillon. τ est le temps de relaxation macroscopique de ce dernier.

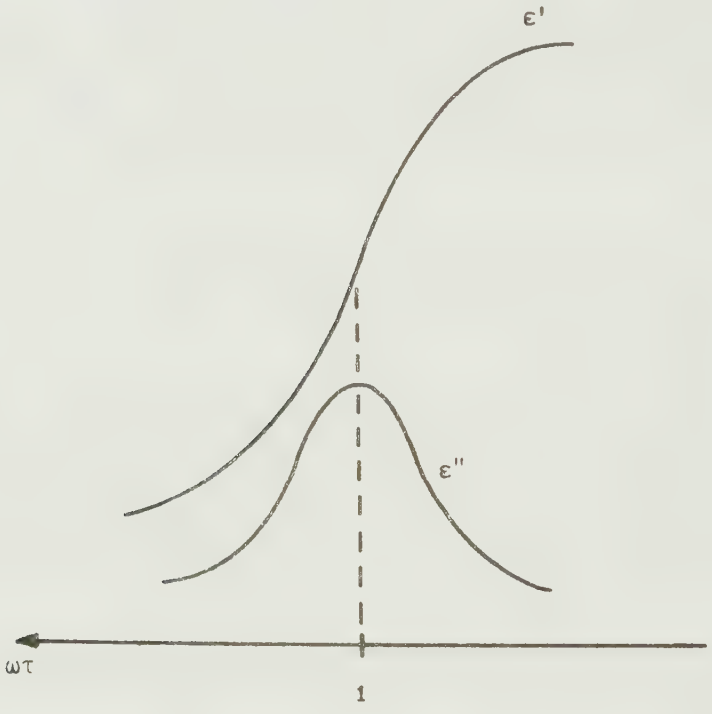


FIGURE 71

Posons : $\varepsilon_\infty = A$ $\qquad$ $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = B > 0$

Il s'ensuit : $\varepsilon' = A + \dfrac{B}{1 + \omega^2\tau^2}$

Le refroidissement de l'échantillon entraînerait de brusques augmentations du temps de relaxation à certaines températures critiques. De même, le réchauffement produirait de brusques diminutions de τ à ces mêmes températures critiques.

Envisageons successivement les deux cas limites :

$$\omega\tau << 1 \qquad \text{et} \qquad \omega\tau >> 1$$

a) $\omega\tau << 1$

Dans ce cas, on peut écrire :

$$\varepsilon' \sim A + B\,(1 - \omega^2\tau^2)$$

A une température critique, le temps de relaxation passe de la valeur τ à la valeur τ'. Le rapport des permittivités qui s'en déduit est donc :

$$\frac{A + B(1 - \omega^2\tau'^2)}{A + B(1 - \omega^2\tau^2)} \sim 1 + \frac{B\,\omega^2\,(\tau^2 - \tau'^2)}{A + B}$$

Lorsque le temps de relaxation augmente, la permittivité diminue. Ainsi, une congélation se produisant au sein de la phase dispersée dans l'émulsion et entraînant une augmentation du temps de relaxation moyen se manifeste par une diminution de ε'.

Mais si $(\tau' - \tau)$ est faible, le rapport des permittivités est peu différent de 1 et on n'observe pas expérimentalement de discontinuité de ε' à la température critique considérée. Par contre, on observe une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ par la différence de pentes des deux droites se coupant à la température critique et traduisant des variations pratiquement linéaires de $\varepsilon'(T)$ sur des intervalles de températures suffisamment importants de part et d'autre de cette température critique.

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{dA}{dT} + \frac{dB}{dT}\,(1 - \omega^2\tau^2) - 2B\,\omega^2\tau\,\frac{d\tau}{dT}$$

Posons $\quad B = \dfrac{\beta}{T} \qquad \tau = \tau_o\, e^{\frac{U}{kT}}$

τ_o et U étant supposés constants ; U est l'énergie d'activation ; β est une constante et k est la constante de Boltzmann.

Il s'ensuit que :

$$\frac{dB}{dT} = -\frac{B}{T} \qquad \frac{d\tau}{dT} = -\frac{U}{k\,T^2}\,\tau$$

et $$\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{dA}{dT} - \frac{B}{T}\,(1 - \omega^2\tau^2) + \frac{2B\,\omega^2\tau^2\,U}{k\,T^2}$$

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{dA}{dT} - \frac{B}{T} + \frac{B\,\omega^2\tau^2}{T}\,(1 + \frac{2U}{kT}) > 0$$

Cette expression montre clairement que, dans ce cas, une brusque augmentation du temps de relaxation produit une brusque augmentation de $d\varepsilon'/dT$. Ainsi lorsqu'on opère dans la région basses fréquences d'une bande d'absorption, la brusque augmentation du temps de relaxation, qui se manifeste à une température critique au cours du refroidissement, produit une brusque augmentation de pente de la courbe $\varepsilon'(T)$. Le phénomène inverse se produit au réchauffement.

Ce résultat est celui que nous obtenons avec les émulsions d'eau non congelée de fraction volumique égale ou supérieure à 2 %. La Figure 70 montre qu'avec ces émulsions nous opérons bien, entre -10°C et -40°C, dans la région basses fréquences de la bande d'absorption due à "l'eau libre", qui est alors prépondérante.

b) $\omega\tau \gg 1$

Lorsque le temps de relaxation passe de la valeur τ à la valeur τ', le rapport des permittivités ainsi obtenu s'écrit :

$$\frac{A + \dfrac{B}{1 + \omega^2\tau'^2}}{A - \dfrac{B}{1 + \omega^2\tau^2}} \sim 1 + \frac{B}{A\,\omega^2}\,(\frac{1}{\tau'^2} - \frac{1}{\tau^2})$$

Au refroidissement $\tau' > \tau$, ce rapport est inférieur à 1 et la congélation produit bien une diminution de ε' .

Mais dans le cas d'une faible variation du temps de relaxation, ce rapport est peu différent de 1 et on n'observe pas de discontinuité de ε'. Par contre, on observe une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$ parce que les variations pratiquement linéaires de $\varepsilon'(T)$ sont suffisamment importantes de part et d'autre de cette température critique.

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{dA}{dT} - \frac{1}{\omega^2 \tau^2} \frac{dB}{dT} - \frac{2B}{\omega^2 \tau^3} \frac{d\tau}{dT}$$

Soit, avec les hypothèses faites dans le cas précédent :

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} \sim \frac{dA}{dT} - \frac{B}{\omega^2 \tau^2 T} + \frac{2BU}{\omega^2 \tau^2 k T^2}$$

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} \sim \frac{dA}{dT} + \frac{B}{\omega^2 \tau^2 T} \left(-1 + \frac{2U}{kT}\right) > 0$$

Cette expression de $d\varepsilon'/dT$ montre clairement que lorsque le temps de relaxation augmente, $d\varepsilon'/dT$ diminue. Autrement dit, lorsqu'on opère dans la région hautes fréquences de la bande d'absorption, la brusque augmentation du temps de relaxation, qui se manifeste à une température critique au cours du refroidissement, produit une brusque diminution de pente de la courbe $\varepsilon'(T)$. Le phénomène inverse se produit bien entendu au réchauffement.

Ce résultat est celui que nous obtenons avec la glace macroscopique, les émulsions d'eau non congelée de fraction volumique égale ou inférieure à 0,5 %, et toutes les émulsions congelées.

Il semble indiquer que, dans tous ces cas, nous opérons dans la région hautes fréquences d'une bande d'absorption.

Pour les émulsions d'eau à 0,5 % non congelées, la courbe $\varepsilon''(T)$ de la Figure 70 montre qu'au-dessous de -20°C on opère, au contraire, dans la région basses fréquences de la bande d'absorption due à "l'eau libre", mais la courbe $\varepsilon'(T)$ a sa concavité tournée vers le haut (comme dans la région hautes fréquences d'une bande d'absorption) par suite de la présence voisine de la bande d'absorption due à "l'eau liée".

Mais lorsqu'on diminue encore la fraction volumique, on opère de plus en plus dans la région hautes fréquences de la bande d'absorption due à "l'eau liée".

Les émulsions de fraction volumique un peu inférieure à 1/1000 ne contiennent très probablement que de "l'eau liée" et ne présentent plus de congélation à -41°C .

Il s'ensuit que c'est "l'eau libre" qui doit congeler à -41°C dans les émulsions de fraction volumique égale à 5/1000 ou plus.

La présence de liquide au sein des émulsions congelées ayant été démontrée, les discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ observées avec ces émulsions sont dues à "l'eau liée" qui ne congèle pas à -41°C .

En conclusion, aussi bien pour les émulsions de fraction volumique inférieure au 1/1000, que pour toutes les émulsions congelées, on opère probablement dans la région hautes fréquences de la bande d'absorption due à "l'eau liée" .

VI - PROPRIETES DE "L'EAU LIBRE" DANS LA GLACE.

Avec les émulsions nous avons constaté deux types de discontinuités de $d\varepsilon'/dT$. Dans le cas de la glace, celui que nous observons conduit à penser que nous opérons dans la partie hautes fréquences d'une bande d'absorption. Par ailleurs, les effets coopératifs qui se produisent alors aux températures de congélation de l'eau surfondue ne peuvent être attribués qu'à la présence de groupes de "molécules d'eau libres" dans la glace.

Il nous paraît donc intéressant d'évaluer l'ordre de grandeur de la proportion "d'eau libre" dans la glace.

Pour cela comparons les chutes de ε', approximativement de même importance, obtenues parfois au refroidissement d'échantillons de glace, avec celles que présentent systématiquement à -41°C les émulsions d'eau à 5/1000. Nous avons vu, en effet, qu'avec ces dernières la chute de ε' doit être attribuée à la transformation de "l'eau libre". D'autre part, les matrices de nature différente dans lesquelles se trouvent "l'eau libre" de la glace, et "l'eau libre" de ces émulsions, présentent quand même des permittivités assez proches. Supposons donc que la chute de ε', soit proportionnelle à la quantité d'eau introduite dans ces émulsions et que, dans tous les cas, elle soit proportionnelle à la quantité de molécules d'eau responsables de ce phénomène. Nous en déduisons les proportions"d'eau libre" que nous avions dans six échantillons de glace :

à	-41°C	2/1000	à	-32,8°C	2/1000
à	-41°C	3/1000	à	-27,4°C	2/1000
à	-32,8°C	2/1000	à	-20,5°C	6/1000

Les discontinuités de ε' apparaissent une fois sur dix environ au cours du refroidissement d'échantillons de glace. Par conséquent, ces valeurs apparaissent comme les proportions maximales de "molécules d'eau libres" dans la glace étudiée au-dessous de -10°C.

En utilisant le même coefficient de proportionnalité, on peut encore calculer la proportion de molécules libérées par le phénomène de préfusion au cours d'un réchauffement régulier (1/3°C par minute par exemple).

Avec quatre échantillons nous avons trouvé :

6/1000	à	12/1000	à	-4°C
15/1000	à	19/1000	à	-3°C
40/1000	à	70/1000	à	-2°C

Essayons de connaître les propriétés diélectriques de "l'eau libre" ainsi mise en évidence dans la glace formée par voie irréversible.

Supposons que la loi de Wagner soit applicable à cette dispersion "d'eau libre" dans la glace macroscopique. Puisque l'absorption de la glace en hyperfréquences est négligeable (sauf au voisinage immédiat de la fusion), cette loi prend la forme de l'expression de Wiener qui peut s'écrire :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \left\{ 1 + \frac{3\,\phi\,(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)}{\varepsilon'_1 + 2\,\varepsilon'_2 - \phi\,(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)} \right\}$$

Soit pour $\phi << 1$

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \left\{ 1 + \frac{3\,\phi\,(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)}{\varepsilon'_1 + 2\,\varepsilon'_2} \right\}$$

En posant : $$K = \frac{3\,\varepsilon'_2\,(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)}{\varepsilon'_1 + 2\,\varepsilon'_2}$$

il vient : $$\varepsilon' = \varepsilon'_2 + K\,\phi$$

Le coefficient de proportionnalité K est celui qui a déjà été utilisé en écrivant que la chute de ε' à -41°C est proportionnelle à la quantité de "molécules d'eau libres" responsables de ce phénomène.

La connaissance de K et de ε'_2 permet de calculer ε'_1
On trouve qu'à -41°C :

$$\varepsilon'_1 \sim 6$$

Avec ces hypothèses, la permittivité de "l'eau libre" dans la glace serait donc approximativement de 6 à -41°C (à 10 GHz).

Comparons cette permittivité à celle de l'eau en grand volume, à la même température.

Cette dernière ne peut pas être déterminée expérimentalement à -41°C puisque la rupture de la surfusion se produit à une température beaucoup plus élevée. Mais, sachant que l'eau obéit aux équations de Debye (le facteur de dispersion de temps de relaxation pouvant être négligé $\sim 0,02$) et connaissant ses propriétés diélectriques à 0°C , on peut calculer sa permittivité à -41°C , en supposant qu'elle garde la même énergie d'activation U et le même temps de relaxation τ_o entre 0°C et -41°C .

A $T_o = 273°K$ $\qquad \dfrac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = \omega\tau = \omega\tau_o \, e^{\frac{U}{kT}} \sim 1 \qquad \text{Log } \omega\tau_o = -\dfrac{U}{k T_o}$

et $\qquad U \sim 0,30\,eV$

A $T = 232°K$ $\qquad \text{Log } \omega\tau = \dfrac{U}{k}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_o}\right) = 2,24$

soit $\qquad \omega\tau = 9,3$

Pour calculer ε' il faut connaître ε_∞ et ε_s à cette température. En fait, ε_∞ varie peu avec la température et l'on peut prendre sa valeur à 0°C , soit 5,0 . Par contre, ε_s varie beaucoup avec la température mais a

pratiquement la même valeur pour l'eau et la glace à 0°C ; l'extrapolation de la courbe ε_s (1/T) relative à l'eau (déterminée par Hasted) et les valeurs de ε_s déterminées expérimentalement pour la glace nous conduisent toutes deux à prendre : $\varepsilon_s \sim 108$ à -41°C. Dans ces conditions :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \sim 6$$

Cette permittivité est égale, aux incertitudes près, à celle de "l'eau libre" dans la glace macroscopique.

Ainsi, "l'eau libre" dans la glace macroscopique aurait des propriétés diélectriques assez proches de celles de l'eau en grand volume, ce qui justifie d'ailleurs l'expression "d'eau libre".

La constante K déduite de la loi de Wiener est notamment fonction de ε'_1. Elle varie donc avec la température comme le montre le tableau suivant :

T	-2°C	-4°C	-20,5°C	-27,4°C	-32,8°C	-41,0°C	-55°C
K	7,6	7,4	5,2	4,0	3,2	2,3	1,7

Nous avons tenu compte de ces valeurs pour réévaluer les proportions de "molécules d'eau libres" dans la glace, déjà calculées en supposant que K était le même à toute température. Nous trouvons :

à	-41°C	2/1000	à	-32,8°C	2/1000
à	-41°C	3/1000	à	-27,4°C	1/1000
à	-32,8°C	1/1000	à	-20,5°C	3/1000

Pour le phénomène de préfusion, nous trouvons :

2/1000	à	4/1000	à	-4°C
5/1000	à	6/1000	à	-3°C
10/1000	à	20/1000	à	-2°C

On constate, tout d'abord, que la quantité de molécules libérées à -4°C au cours de la préfusion, est du même ordre de grandeur que celle calculée aux températures critiques les plus basses.

On remarque aussi que ces proportions de "molécules d'eau libres" dans la glace sont en parfait accord avec les résultats de J. D. BELL, R. W. MYATT et R. E. RICHARDS qui trouvent que la proportion de "phase liquide" dans la glace pure polycristalline à -12°C est de 2/1000 à 4/1000.

VII - COHERENCE DES RESULTATS.

Montrons enfin que les résultats expérimentaux conduisent à des ordres de grandeur convenables pour l'énergie d'activation, le temps de relaxation et le saut d'énergie d'activation à une température critique.

Considérons le cas de la glace macroscopique contenant les "molécules d'eau libres" que nous avons mises en évidence et utilisons les formules approchées :

$$\varepsilon' = A + \frac{B}{\omega^2 \tau^2}$$

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{dA}{dT} + \frac{B}{\omega^2 \tau^2 T}\left(-1 + \frac{2U}{kT}\right) \sim \frac{dA}{dT} + \frac{2BU}{\omega^2 \tau^2 k T^2}$$

1 . Energie d'activation :

Considérons un échantillon présentant au refroidissement la température critique de -41°C , par exemple. Supposons que cette dernière soit définie par une discontinuité de ε' et de $d\varepsilon'/dT$.

Supposons que :

à $T > -41°C$ $\quad \varepsilon' = A + \dfrac{B}{\omega^2 \tau^2}$

à $T < -41°C$ $\quad \varepsilon' = A + \dfrac{B}{\omega^2 \tau'^2}$

et que la variation d'énergie d'activation soit négligeable devant la variation du temps de relaxation. Alors :

$$\Delta \varepsilon' = \frac{B}{\omega^2}\left(\frac{1}{\tau'^2} - \frac{1}{\tau^2}\right)$$

$$\Delta\left(\frac{d\varepsilon'}{dT}\right) = \frac{B}{\omega^2}\left(\frac{1}{\tau'^2} - \frac{1}{\tau^2}\right) \cdot \frac{2U}{k T^2}$$

Des valeurs courantes de $\Delta\varepsilon'$ et de $\Delta\left(\frac{d\varepsilon'}{dT}\right)$ sont :

$$\Delta\varepsilon' \sim -5 \times 10^{-3} \qquad \Delta\,(d\varepsilon'/dT) \sim -0,5 \cdot 10^{-3}/°C$$

D'où $U = 0,23\,eV$

C'est bien une valeur acceptable.

Le plus souvent, la discontinuité de ε' n'est pas mesurable mais $\Delta\,(d\varepsilon'/dT)$ garde le même ordre de grandeur.

Vérifions que ceci correspond à une énergie d'activation plus grande, c'est-à-dire à des molécules d'eau plus liées.

Prenons donc une valeur plus faible de $\Delta\varepsilon'$, soit $\Delta\varepsilon' \sim -10^{-3}$ et toujours la même valeur de $\Delta\,(d\varepsilon'/dT)$: $-0,5 \cdot 10^{-3}$ à $-41°C$.

On en déduit :

$$U = 1,16\,eV$$

Nous trouvons bien que l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée que dans le cas précédent où les molécules d'eau étaient plus libres.

Ces valeurs de U ne constituent, bien entendu, que des ordres de grandeur et non des valeurs précises.

2 . Temps de relaxation.

Pour calculer le temps de relaxation, nous utilisons deux méthodes.

- La première consiste à écrire :

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} \sim \frac{2BU}{\omega^2 \tau^2 k T^2}$$

en négligeant $\frac{dA}{dT}$ dans l'expression de $d\varepsilon'/dT$, ce qui est pleinement justifié.

L'ordre de grandeur de $d\varepsilon'/dT$ est $10^{-3}/°C$.

On en déduit : $\omega^2\tau^2 \sim 10^3 \frac{2BU}{kT^2}$

Si l'on prend $U = 0,23\,eV$, valeur précédemment calculée,

$B = 105$ et $T = 232°K$

On trouve : $\tau \sim 2.10^{-9}\,s.$

- La deuxième utilise la loi de Wiener.

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 + K\phi$$

$$\frac{B}{\omega^2\tau^2} = K\phi$$

En prenant pour ϕ une valeur précédemment calculée pour le seuil de -41°C, soit 2/1000 ou 3/1000, on trouve :

$$\tau \sim 2.10^{-9}\,s.$$

Les résultats sont donc concordants. L'ordre de grandeur est satisfaisant puisque c'est une valeur peu supérieure à celle de l'eau et très inférieure à celle obtenue en basses fréquences pour la glace à la même température.

3. Saut d'énergie d'activation à une température critique.

Considérons une température critique définie au refroidissement par des discontinuités de ε' et de $d\varepsilon'/dT$. A cette température :

$$\Delta\varepsilon' = \frac{B}{\omega^2}\left(\frac{1}{\tau'^2} - \frac{1}{\tau^2}\right)$$

En prenant toujours $\Delta\varepsilon' = -5 \times 10^{-3}$, $B = 105$ et $\tau = 2.10^{-9}$s

on en déduit :

$$\tau' \sim 4.10^{-9}\,s$$

La discontinuité $(\tau' - \tau)$ du temps de relaxation est due à la discontinuité $(U' - U)$ de l'énergie d'activation.

$$\text{Log}\ \frac{\tau'}{\tau} = \frac{U' - U}{kT}$$

D'où, avec $T = 232°K$

$$(U' - U) \sim 0,01\,eV$$

En prenant l'autre valeur de $\Delta\varepsilon'$, soit -10^{-3} , et, bien entendu, les mêmes valeurs de $d\varepsilon'/dT$, $\Delta(d\varepsilon'/dT)$, B et T , on obtient encore $(U' - U) \sim 0,01\,eV$.

Les sauts d'énergie d'activation, qui traduiraient les effets coopératifs des "molécules d'eau libres" dans la glace et qui se produiraient aux températures critiques, seraient de l'ordre de $1/2\,kT$.

Cet ordre de grandeur a également été obtenu par des mesures directes par M. LERE-PORTE pour les sauts d'énergie d'activation de conductivité traduisant de brusques renforcements d'état d'ordre au cours du refroidissement de solutions salines aqueuses.

CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié en hyperfréquences les propriétés diélectriques de la glace formée par voie irréversible et des dispersions d'eau surfondue.

Pour cette étude, nous avons dû mettre en oeuvre au laboratoire des dispositifs de mesures très précises des permittivités complexes des diélectriques dans ce domaine de fréquences, à température inférieure à 0°C .

Nous avons choisi la méthode du court-circuit qui est une méthode de mesures absolues. Nous l'avons appliquée en utilisant des guides circulaires à la fréquence fixe de 10 GHz et des lignes coaxiales pour quelques mesures complémentaires effectuées à fréquence variable.

L'étude d'échantillons à température inférieure à 0°C pose des problèmes particuliers. Nous les avons résolus en utilisant une fenêtre en silice fondue, 1/2 longueur d'onde guidée, limitant la face d'entrée de l'échantillon, un joint thermique, et de l'azote gazeux sous pression pour éviter les condensations de la vapeur d'eau pouvant se produire en avant de l'échantillon.

En raison des faibles variations de la permittivité intervenant au cours du refroidissement ou du réchauffement, il était nécessaire de limiter au maximum la dérive de l'oscillateur, de la contrôler et d'en tenir compte le cas échéant. Nous avons donc associé au générateur hyperfréquences une stabilisation en fréquence. Une ligne de mesures secondaire permettait de contrôler à tout instant la dérive éventuelle de l'oscillateur, tandis que la mesure de la permittivité de l'échantillon était faite sur la ligne principale.

Nous avons ensuite abordé l'étude diélectrique de la glace formée par voie irréversible.

Nous avons étudié le phénomène de préfusion que l'on met facilement en évidence au-dessus de -10°C par des mesures dynamiques, mais qui

peut totalement disparaître au cours du temps, à température fixe. Ces évolutions de la permittivité au cours du temps, se présentent de plusieurs façons, selon la température de l'échantillon maintenue constante.

Au cours du réchauffement, le phénomène de préfusion serait dû à une libération de molécules du réseau de la glace. Le nombre de molécules libérées passerait, de -4°C à -2°C, de quelques unités pour 1000 à quelques unités pour 100.

Au-dessous de -10°C, la courbe représentative de la permittivité en fonction de la température présente une, deux ou trois discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ à des températures critiques. Ces anomalies peuvent se produire au cours du réchauffement aux mêmes températures ou à d'autres températures critiques que celles obtenues au refroidissement. Par contre, après un refroidissement suffisant, cette courbe ne présente plus de particularités au cours du réchauffement de l'échantillon. L'expérience montre que l'on peut aussi faire complètement disparaître ces anomalies, tant au refroidissement qu'au réchauffement, en maintenant l'échantillon de glace à -10°C ou à -20°C pendant un temps suffisant.

L'étude du comportement d'un grand nombre d'échantillons de glace macroscopique nous a permis de montrer que les températures critiques obtenues sont données par l'expression :

$$T_n = T_f - \frac{\beta}{n}$$

où T_f représente la température de fusion de la glace, β un paramètre égal à 164°C et n un nombre entier pouvant prendre les valeurs 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12.

Ces températures critiques sont identiques aux températures plus probables de congélation spontanée de l'eau surfondue.

Aux températures critiques les plus basses, il se produit parfois, au cours du refroidissement, à la fois une discontinuité de ε' et de $d\varepsilon'/dT$.

La proportion de "molécules libres" intervenant dans ce phénomène serait de quelques unités pour 1000. Les propriétés diélectriques de cette "eau libre" dans la glace seraient proches de celles de l'eau en grand volume.

Nous avons aussi étudié des échantillons de solutions aqueuses congelées de NH_4Cl et de KCl diluées puis concentrées. Nous avons d'abord montré les différentes façons par lesquelles se manifestent la cristallisation du sel, la fusion eutectique et même la préfusion eutectique. Nous avons aussi mis en évidence les mêmes températures critiques qu'avec la glace macroscopique, ce que l'on pouvait prévoir.

Nous avons montré, en outre, la présence et le comportement de solution interstitielle au sein de la glace macroscopique. Cette solution présente des transitions à l'état liquide à la traversée de courbes bien déterminées du diagramme de phases. Elle disparaît au cours du temps, probablement à la faveur d'une diffusion des ions hors de la solution entraînant la congélation de cette solution interstitielle en équilibre thermodynamique avec la glace qui l'entoure.

La glace macroscopique issue d'une solution saline aqueuse présenterait donc, immédiatement après sa formation, d'une part, des molécules d'eau plus libres que celles formant un réseau tridimensionnel à longue distance, et d'autre part, de la solution interstitielle.

Nous avons aussi étudié les dispersions d'eau au sein d'un support émulsionnant. Avec les émulsions dont la fraction volumique de phase dispersée est de 5/1000 ou plus, la congélation se produit systématiquement à -41°C (température plus probable de congélation correspondant à $n = 4$) ; elle entraîne une discontinuité de ε'.

Lorsque l'échantillon reste à température supérieure à -41°C, nous avons observé des discontinuités de $d\varepsilon'/dT$ à des températures critiques qui sont toujours identiques à des températures plus probables de rupture de surfusion de l'eau. Ces anomalies peuvent aussi se produire, au cours du réchauffement, aux mêmes températures ou à d'autres températures critiques que celles obtenues au cours du refroidissement. L'étude de nombreuses émulsions nous a permis d'obtenir, tant au refroidissement qu'au réchauffement, les températures critiques supérieures à -41°C correspondant à toutes les valeurs de n allant de 5 à 12 inclus.

Il se produit donc, au sein de la phase liquide dispersée, des effets coopératifs aux températures plus probables de congélation de l'eau surfondue ; suivant l'importance de ces effets coopératifs, on observe, soit une discontinuité de ε' (accompagnant la congélation vers -41°C), soit une discontinuité de $d\varepsilon'/dT$, soit la continuité des deux grandeurs.

Avec les émulsions, préalablement refroidies à température inférieure à -41°C, nous avons obtenu au total, tant au refroidissement qu'au réchauffement, les températures critiques correspondant à toutes les valeurs de n allant de 3 à 12 inclus.

Dans ce cas, les phénomènes observés doivent être attribués à "l'eau liée" au support émulsionnant.

Nous avons fait varier la fraction volumique de la phase dispersée dans les émulsions d'eau afin d'étudier leurs comportements en fonction de la température (et accessoirement de la fréquence). Nous avons ainsi montré que

les transitions se manifestent de différentes façons selon la fraction volumique de phase dispersée, ce qui paraît pouvoir s'expliquer par la présence et les déplacements, que nous avons observés, des bandes d'absorption dues à "l'eau libre" et à "l'eau liée".

Les anomalies de comportement de la glace macroscopique et des émulsions d'eau conduisent à penser que les phénomènes observés aux températures critiques pourraient être dus, dans les deux cas, à des effets coopératifs entraînant des discontinuités d'énergie d'activation de l'ordre de 1/2kT à ces températures.

En résumé, après avoir mis en oeuvre un dispositif expérimental approprié, nous avons montré la présence de "molécules d'eau libres" dans la glace, dont le nombre serait en parfait accord avec des résultats récents obtenus par d'autres auteurs en RMP, et dont nous avons étudié les propriétés diélectriques en hyperfréquences. Nous avons mis en évidence des effets coopératifs de ces molécules aux températures plus probables de congélation de l'eau surfondue, et montré que l'on peut observer des transitions à l'état liquide à ces mêmes températures pour les dispersions d'eau. Ces températures forment une suite quantifiée dont nous avons déterminé l'expression générale et mis en évidence dix de ces termes. Nous avons enfin constaté que la glace provenant de la congélation de solutions salines aqueuses contient, non seulement des "molécules d'eau libres", mais aussi des inclusions de solution en équilibre thermodynamique avec la glace ; avec ces dernières, on peut mettre en évidence des effets coopératifs à la température eutectique et à celle du point α.

COURBES et TABLEAUX

COURBES et TABLEAUX

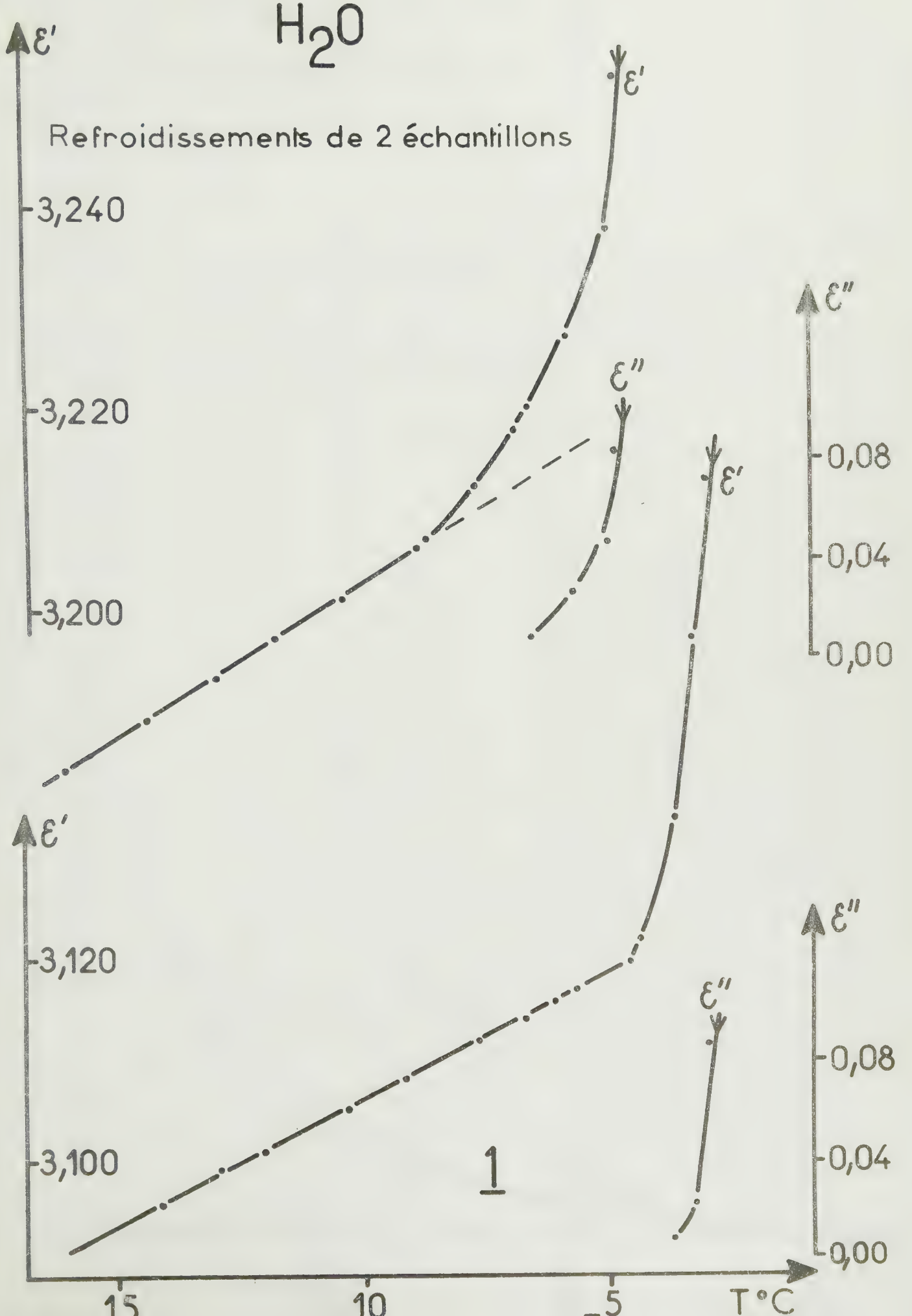
Nous présentons un grand nombre de courbes en vue de montrer la généralité des phénomènes rapportés et les différentes façons par lesquelles ces derniers se manifestent.

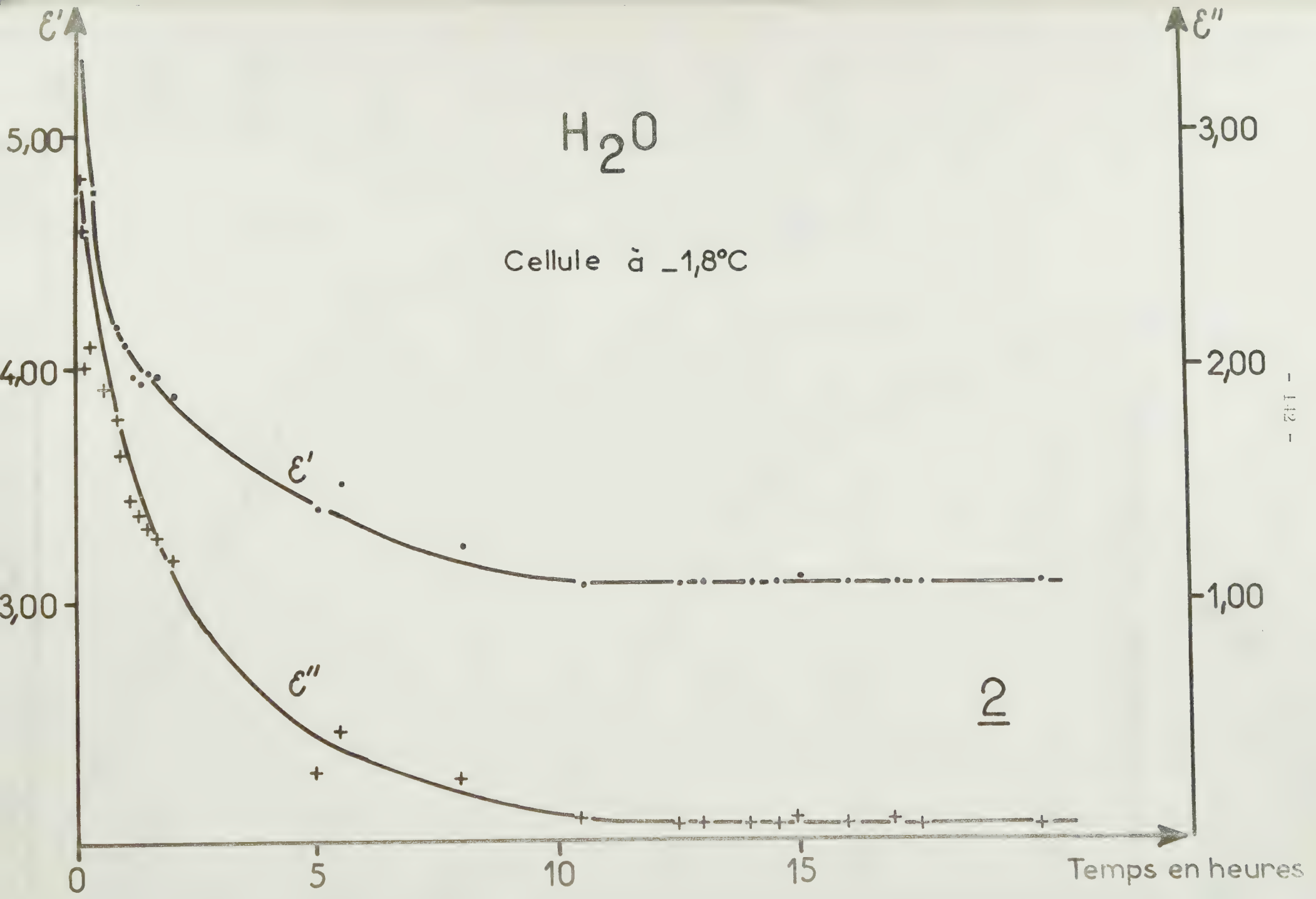
Il faut noter que, pour déterminer les températures critiques, il suffit de connaître les variations relatives de la permittivité ε'. La précision indiquée sur les graphiques et les tableaux correspond à ces valeurs relatives, et non aux valeurs absolues connues avec une moins grande précision.

Au cours des expériences nous avons même choisi l'épaisseur des échantillons de façon telle que les températures critiques soient repérables, sans calcul de $\varepsilon'(T)$, par les brusques changements de pente, et quelquefois les discontinuités, des courbes représentatives de $d_m(T)$.

Nous avons cependant calculé les variations de la permittivité des échantillons en vue d'évaluer notamment les discontinuités de ε' et de $d\varepsilon'/dT$, chaque fois qu'il nous était possible d'utiliser l'ordinateur du centre de calculs de la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

Dans les pages suivantes, les courbes et les tableaux correspondants, numérotés de 1 à 44, concernent des échantillons de glace macroscopique pure, les numéros 45 à 86 se rapportent à des solutions aqueuses congelées (NH_4Cl et KCl), et les derniers sont relatifs à des émulsions.


H2O
ε'
Refroidissements de 2 échantillons
3,240
3,220
3,200
ε''
0,08
0,04
0,00
3,120
3,100
1
15
10
5
T°C


ε'
ε''
H2O
Cellule à _1,8°C
5,00
4,00
3,00
3,00
2,00
1,00
ε'
ε''
2
0
5
10
15
Temps en heures

1

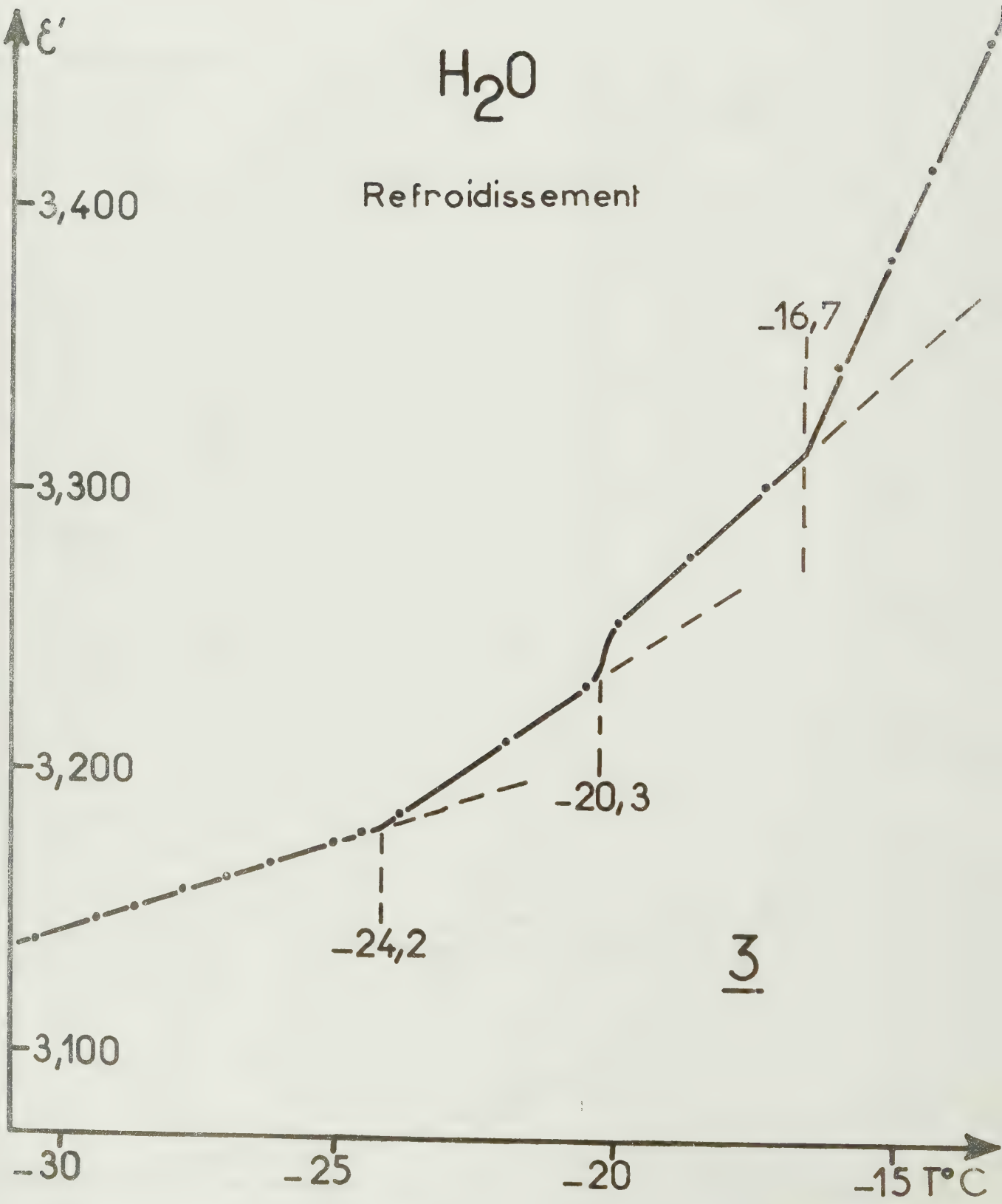
°C ↘	ε'	ε''
4,9	3,253	0,083
5,1	3,238	0,047
5,8	3,227	0,027
6,7	3,220	0,009
7,0	3,218	
7,8	3,212	
8,8	3,207	
9,0	3,206	
10,5	3,201	
11,9	3,197	
13,2	3,193	
14,5	3,189	
16,2	3,184	

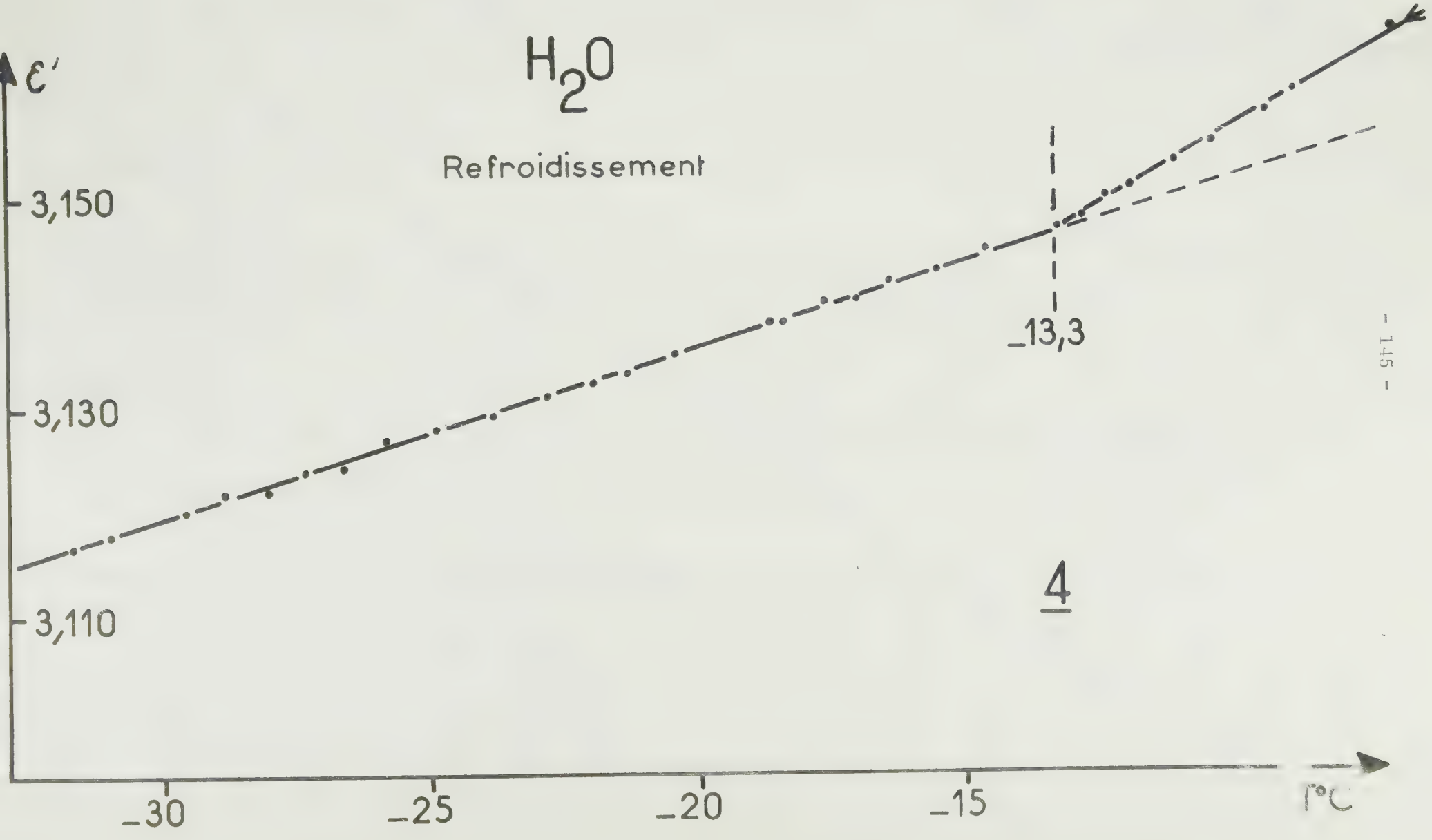
1

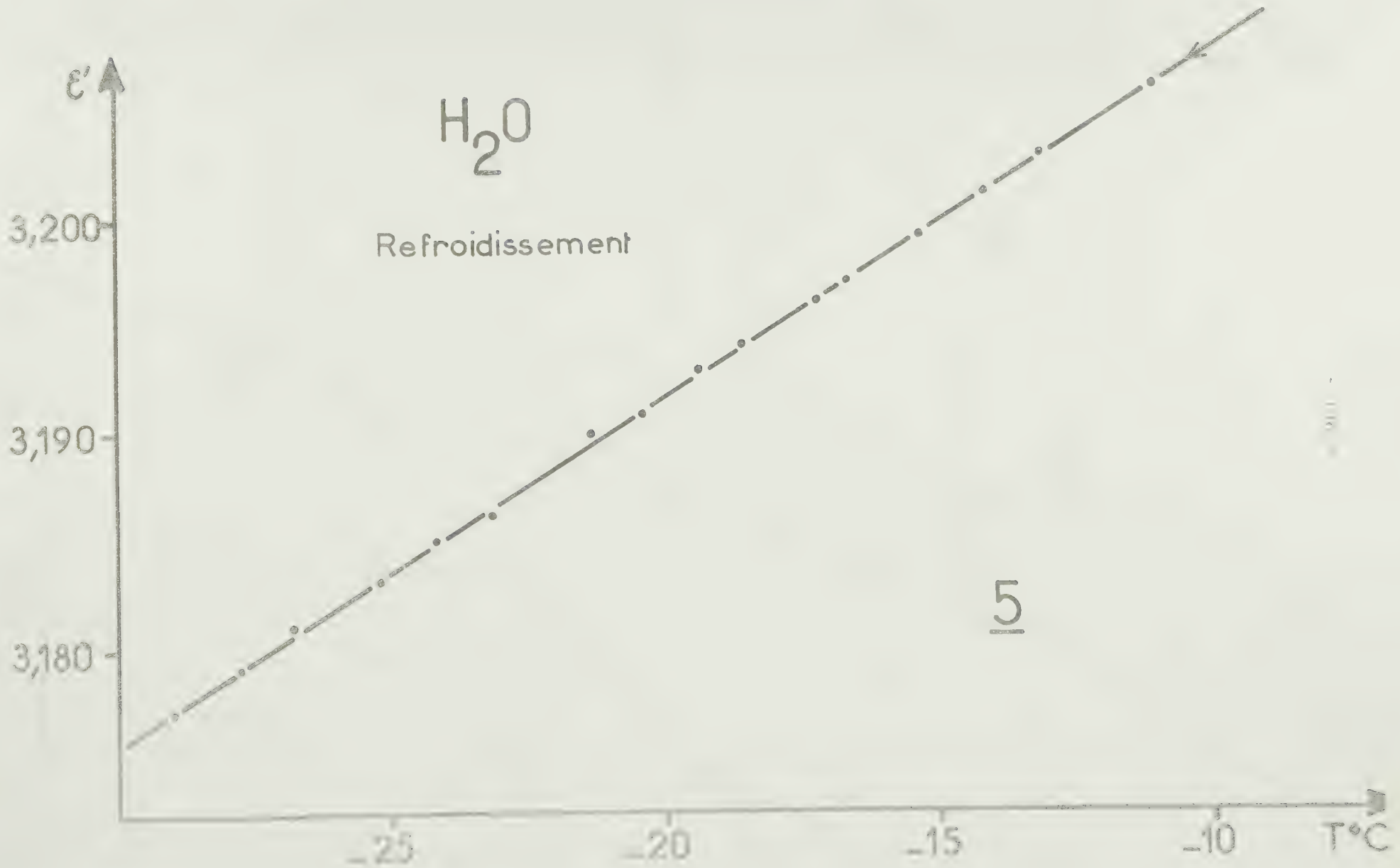
T°C ↘	ε'	ε''
- 3,1	3,168	0,086
- 3,4	3,152	0,023
- 3,8	3,134	0,009
- 4,5	3,122	
- 4,7	3,120	
- 5,8	3,117	
- 6,2	3,116	
- 6,9	3,114	
- 7,8	3,112	
- 9,3	3,108	
-10,4	3,105	
-12,1	3,101	
-13,0	3,099	
-14,2	3,096	

2

T = -1,8°C		
Temps en heures	ε'	ε''
0	5,380	2,800
0,33	4,760	2,360
0,66	4,600	1,900
0,75	4,180	1,780
1	4,100	1,620
1,25	3,970	1,430
1,42	3,940	1,370
1,50	3,980	1,320
1,66	3,960	1,280
2	3,880	1,180
5	3,400	0,300
5,50	3,500	0,460
8	3,240	0,260
10,50	3,070	0,090
12,50	3,070	0,060
13	3,080	0,070
14	3,070	0,070
14,50	3,080	0,070
15	3,100	0,080
16	3,080	0,070
17	3,080	0,080
17,50	3,080	0,080
20	3,080	0,060


ε'
H2O
Refroidissement
3,400
3,300
3,200
3,100
-16,7
-20,3
-24,2
3
-30
-25
-20
-15 T°C


H_2O
Refroidissement
ε'
3,150
3,130
3,110
−13,3
4
−30
−25
−20
−15
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3,200
3,190
3,180
5
-25
-20
-15
-10
T°C

3

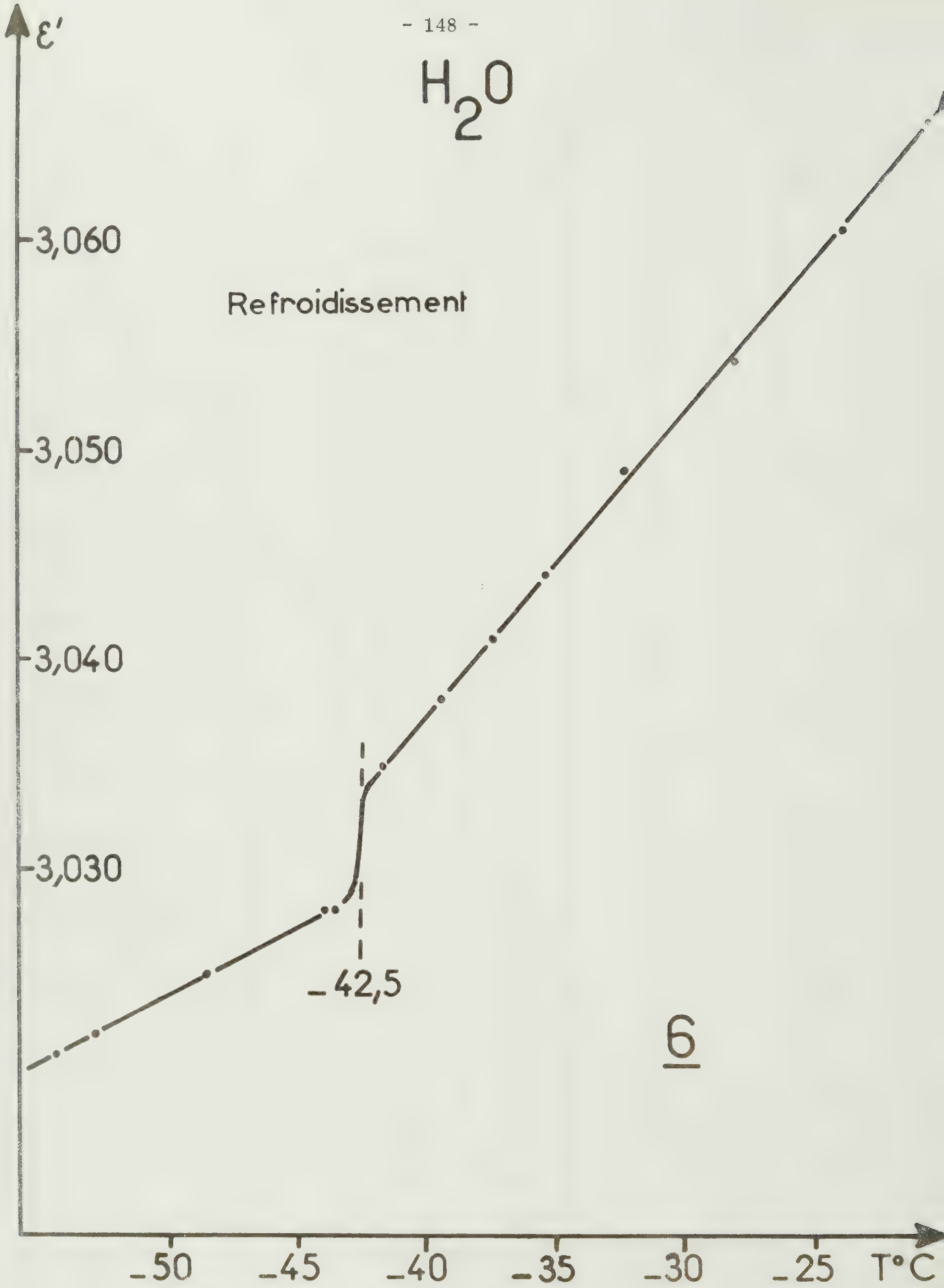
T°C ↘	ε'
-13,5	3,456
-14,5	3,412
-15,2	3,381
-16,1	3,344
-17,4	3,302
-18,7	3,277
-20,0	3,254
-20,6	3,231
-22,0	3,212
-23,9	3,187
-24,6	3,179
-25,1	3,175
-26,2	3,166
-27,0	3,162
-27,8	3,158
-28,7	3,151
-29,5	3,146
-30,6	3,139

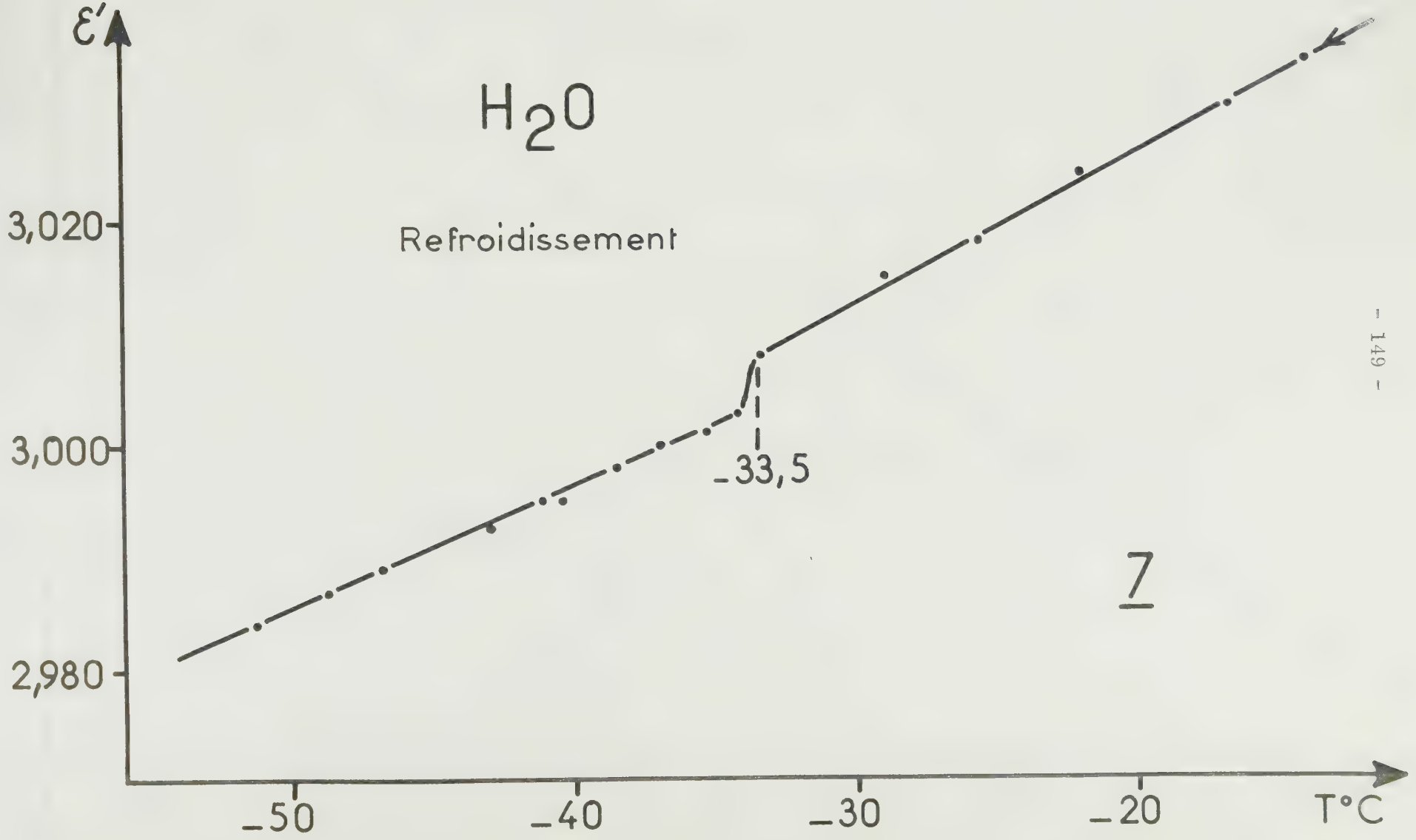
4

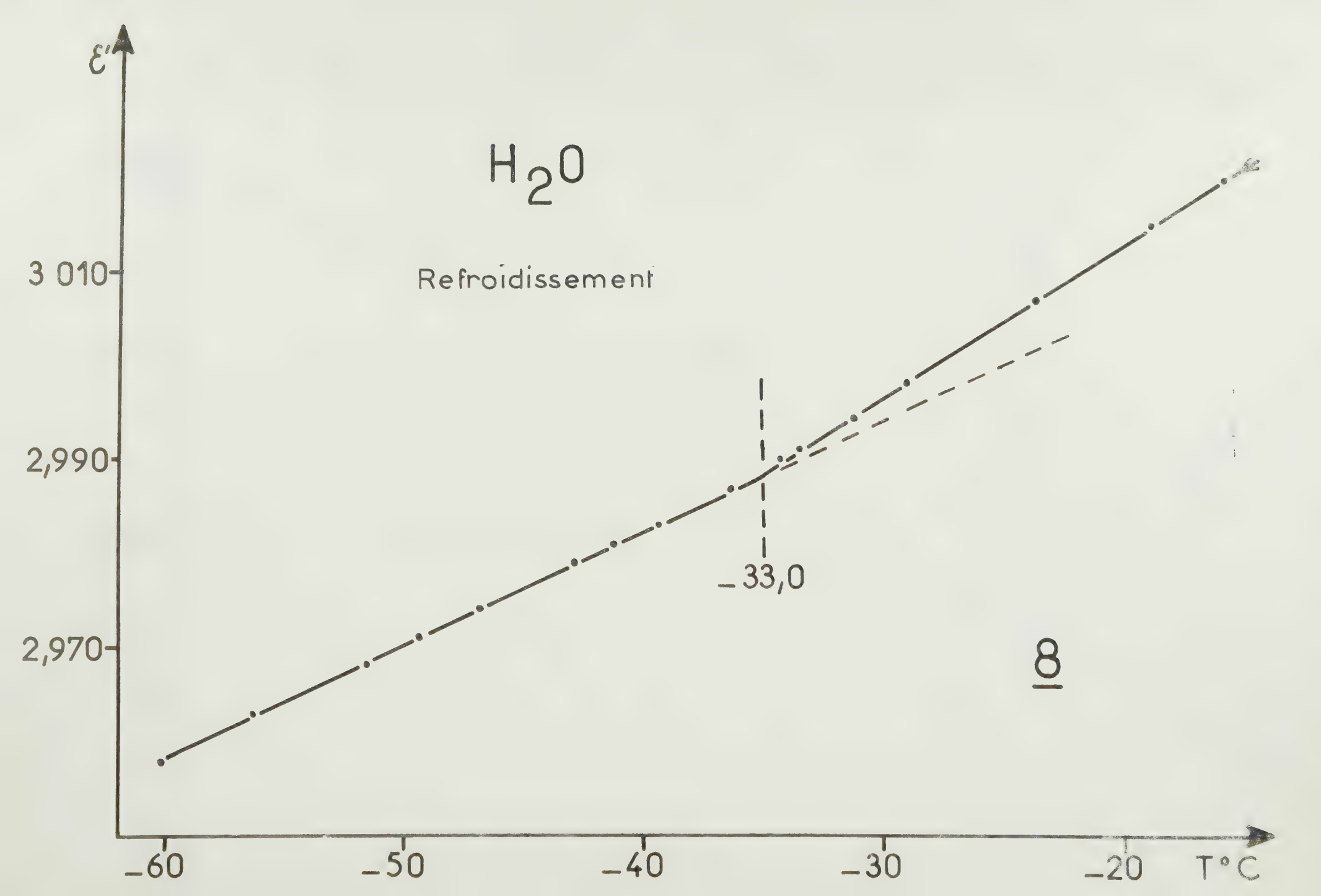
T°C ↘	ε'
- 7,0	3,166
- 8,8	3,160
- 9,3	3,158
-10,3	3,155
-11,0	3,153
-11,9	3,151
-12,3	3,150
-12,8	3,148
-13,2	3,147
-14,6	3,145
-15,5	3,143
-16,4	3,142
-17,0	3,140
-17,6	3,140
-18,4	3,138
-18,6	3,138
-20,4	3,135
-21,3	3,133
-22,0	3,132
-22,8	3,131
-23,8	3,129
-24,9	3,128
-25,8	3,127
-26,6	3,124
-27,3	3,124
-28,0	3,122
-28,8	3,122
-29,5	3,120
-30,9	3,118
-31,6	3,117

5

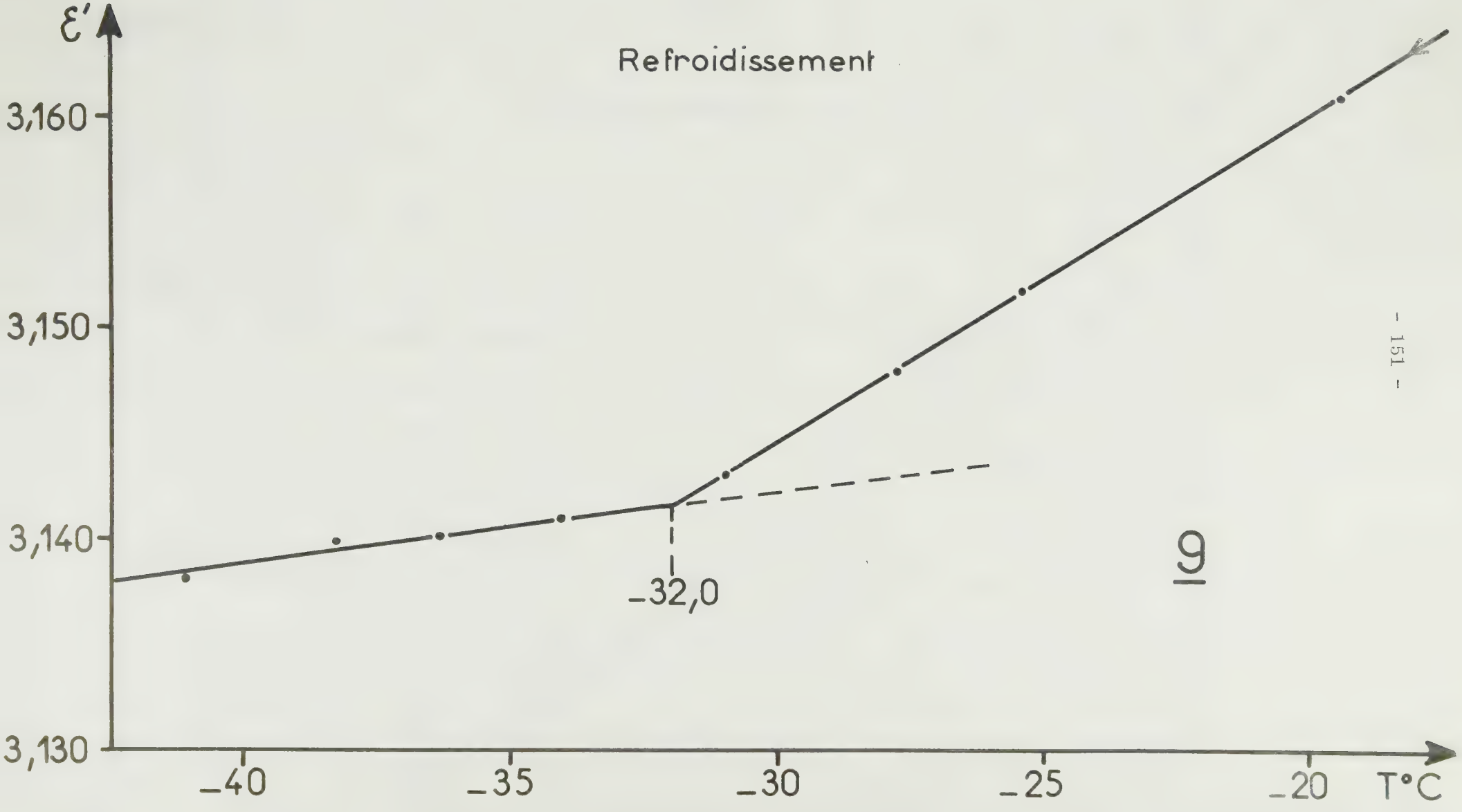
T°C ↘	ε'
-10,9	3,2060
-13,0	3,2030
-14,0	3,2010
-15,2	3,1990
-16,6	3,1970
-17,1	3,1960
-18,5	3,1940
-19,3	3,1930
-20,4	3,1910
-21,3	3,1900
-23,2	3,1860
-24,2	3,1850
-25,2	3,1830
-26,8	3,1810
-27,8	3,1790
-29,0	3,1770


ε'
H2O
3,060
Refroidissement
3,050
3,040
3,030
-42,5
6
-50
-45
-40
-35
-30
-25
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3,020
3,000
2,980
-33,5
7
-50
-40
-30
-20
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3 010
2,990
2,970
−33,0
8
−60
−50
−40
−30
−20
T°C

H_2O



9

6

T°C ↘	ε'
-20, 7	3, 065
-23, 9	3, 060
-28, 0	3, 054
-32, 3	3, 049
-35, 4	3, 044
-37, 3	3, 041
-39, 3	3, 038
-41, 7	3, 035
-43, 6	3, 028
-44, 0	3, 028
-48, 5	3, 025
-53, 0	3, 022
-54, 5	3, 021

7

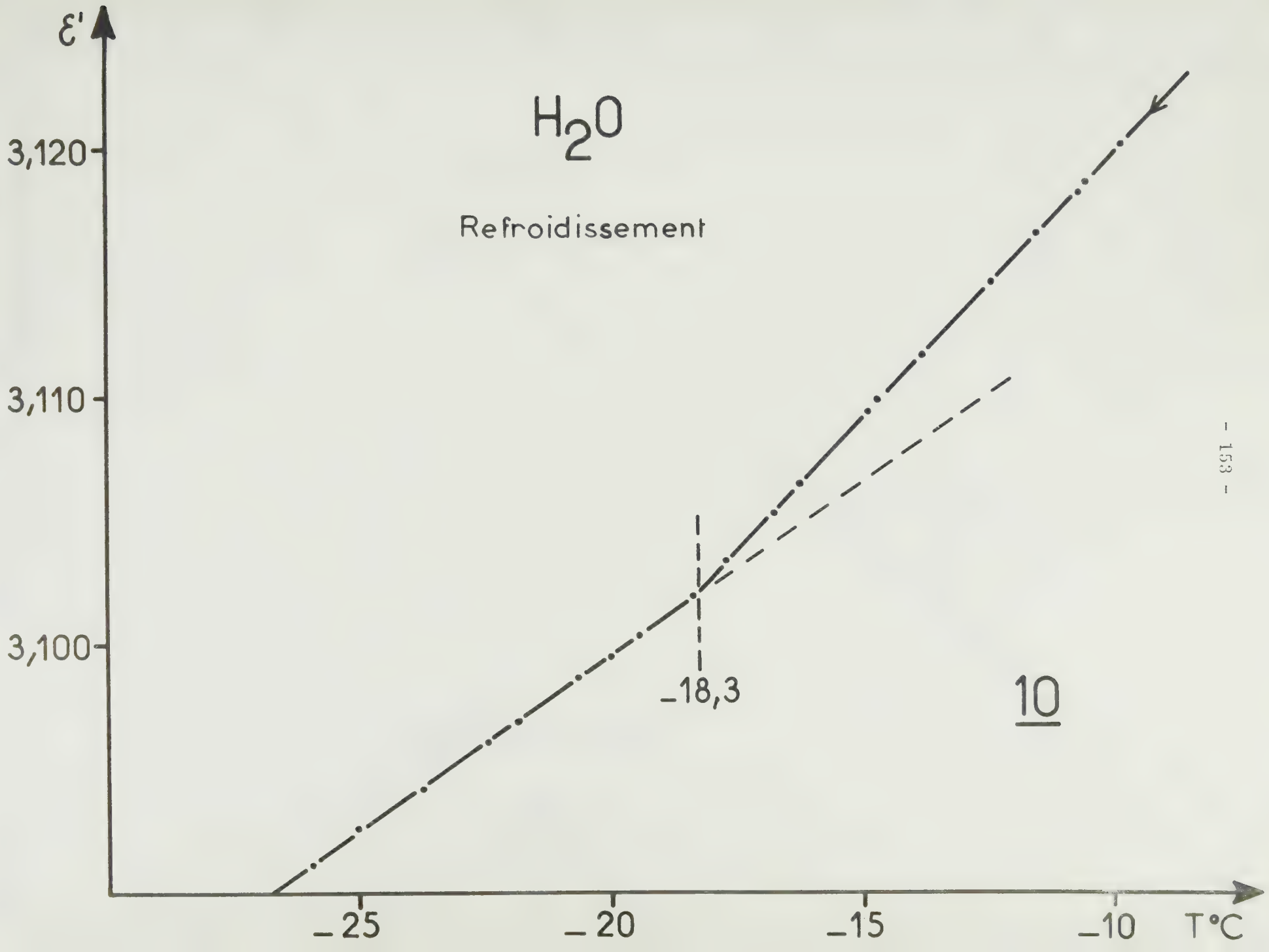
T°C ↘	ε'
-14, 0	3, 034
-16, 8	3, 030
-22, 0	3, 024
-25, 7	3, 018
-29, 0	3, 015
-33, 5	3, 008
-34, 3	3, 003
-35, 4	3, 001
-37, 0	3, 000
-38, 6	2, 998
-40, 5	2, 995
-41, 2	2, 995
-43, 0	2, 992
-46, 9	2, 989
-48, 8	2, 987
-51, 4	2, 984

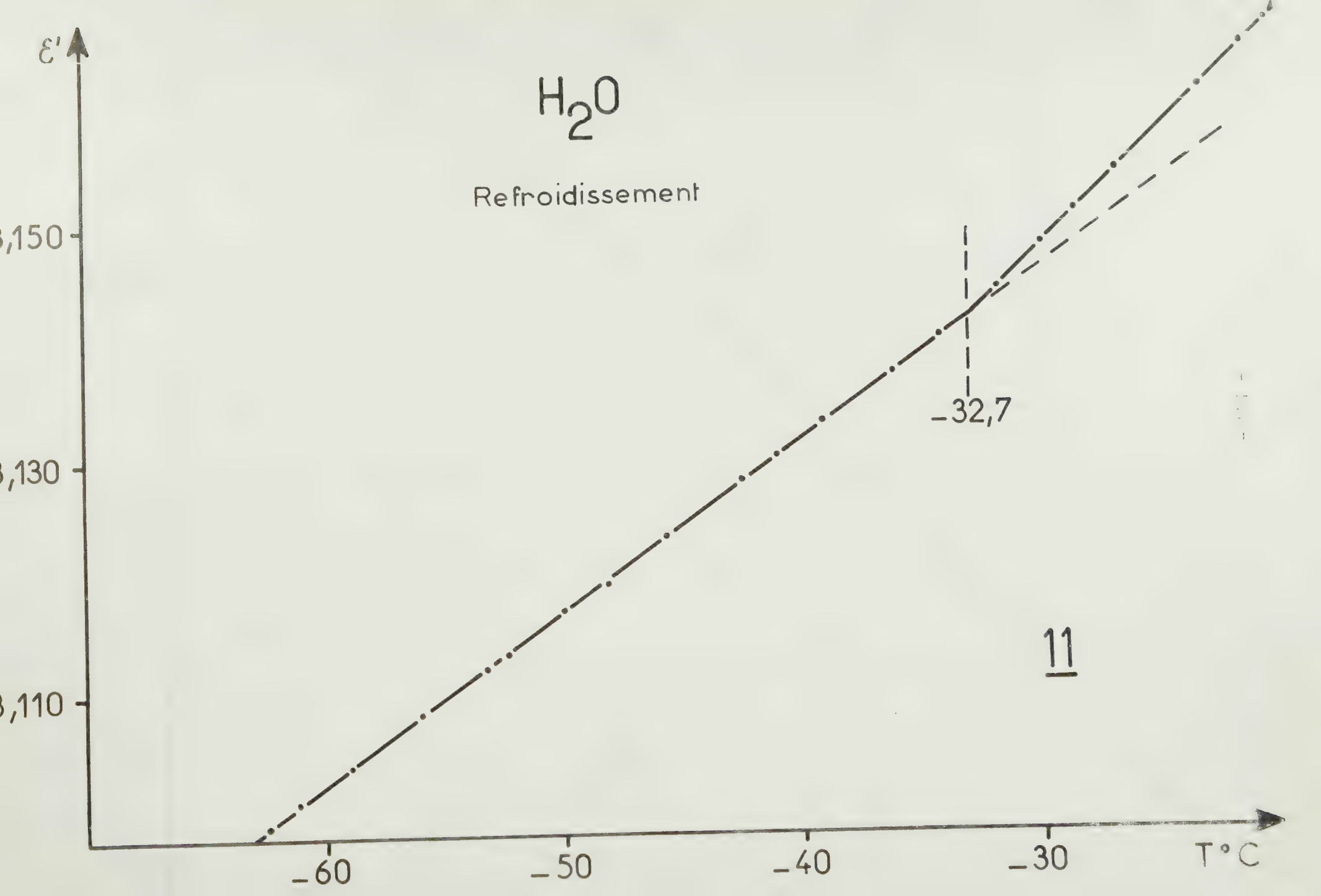
8

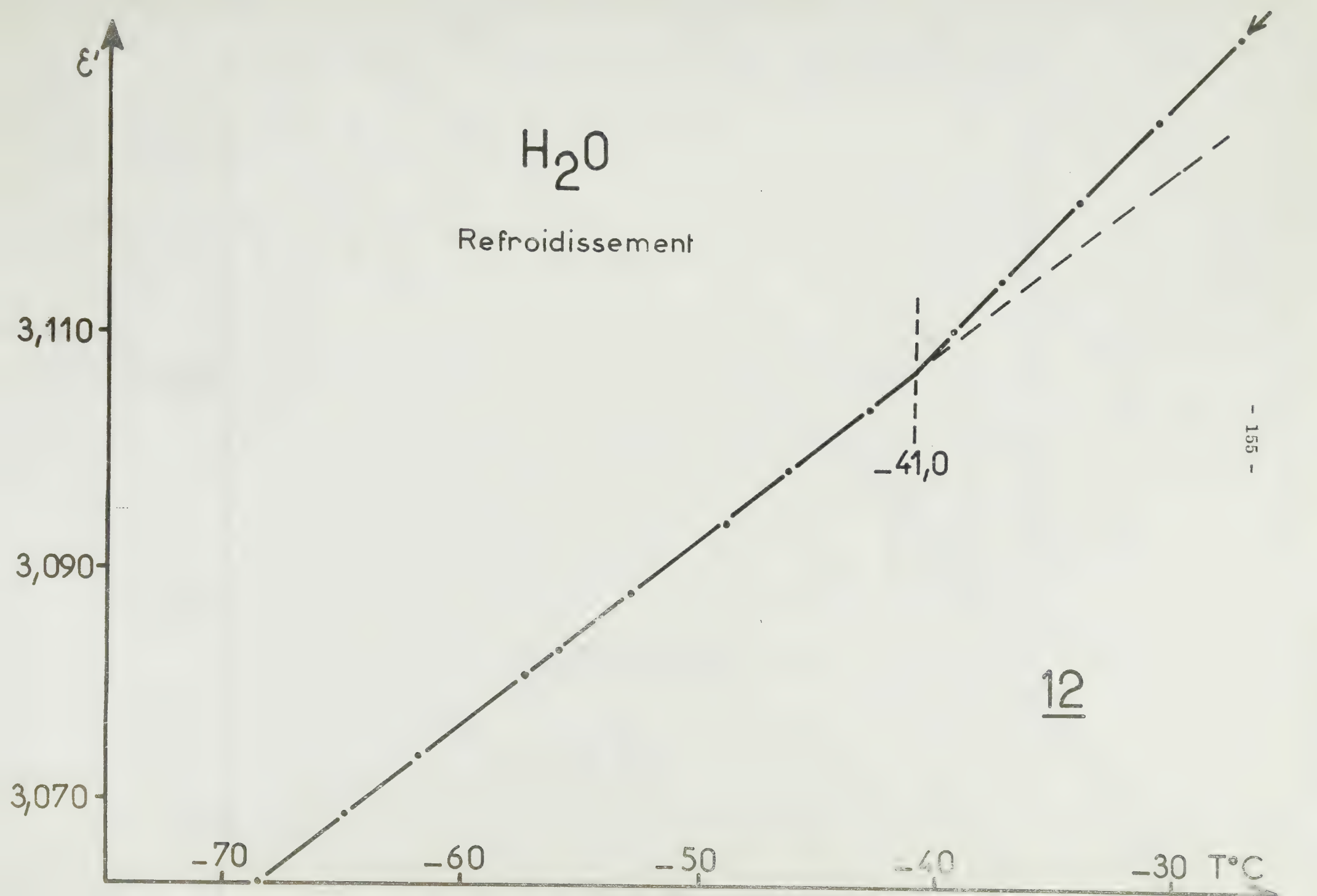
T°C ↘	ε'
-15, 5	3, 020
-18, 7	3, 015
-23, 6	3, 007
-29, 0	2, 998
-31, 2	2, 994
-33, 5	2, 991
-34, 4	2, 990
-36, 3	2, 987
-39, 4	2, 983
-41, 4	2, 981
-43, 0	2, 979
-46, 9	2, 974
-49, 4	2, 971
-51, 7	2, 968
-56, 4	2, 963
-60, 2	2, 958

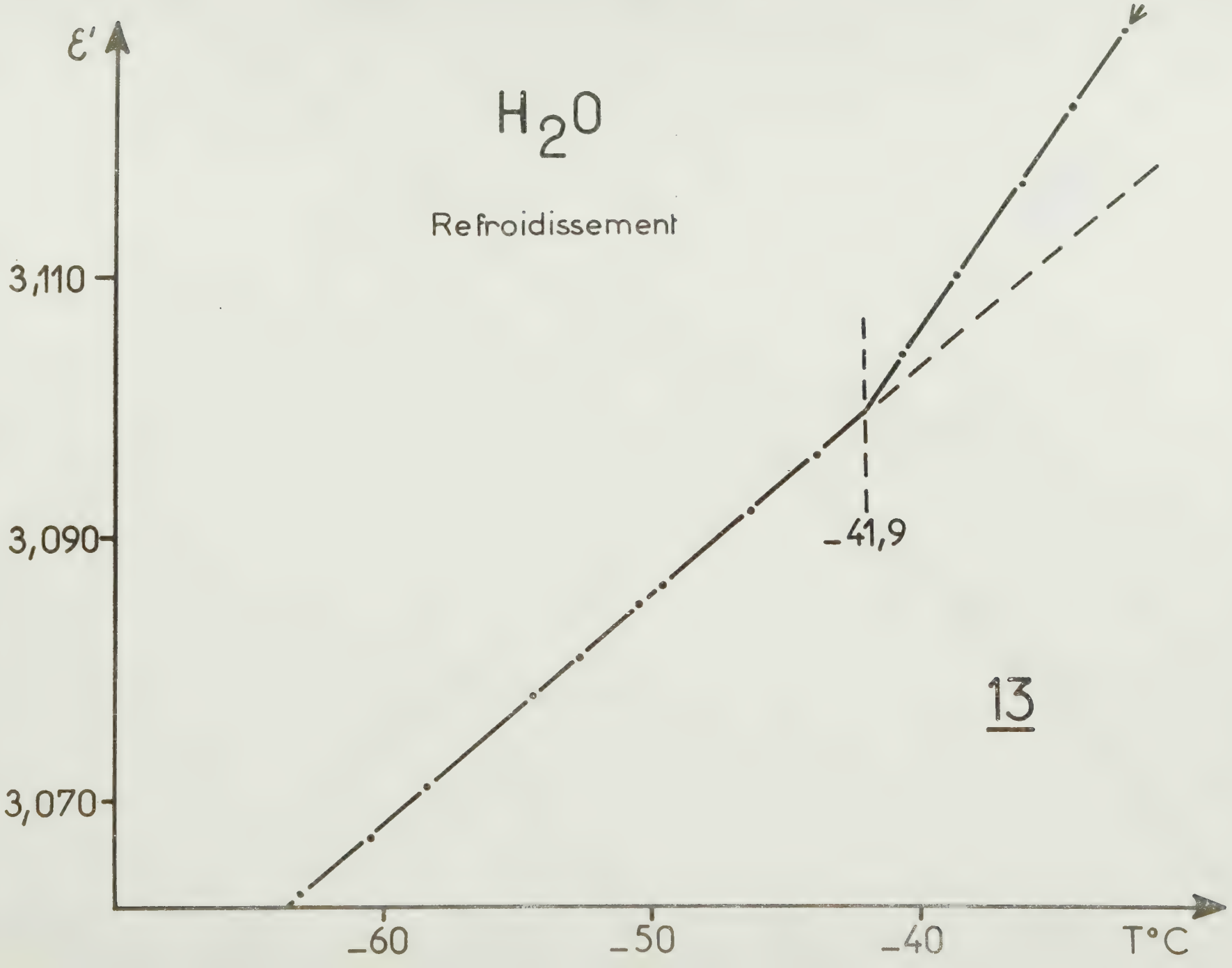
9

T°C ↘	ε'
-19, 5	3, 161
-25, 5	3, 152
-27, 8	3, 148
-31, 0	3, 143
-34, 1	3, 141
-36, 4	3, 140
-38, 3	3, 140
-41, 1	3, 138


ε'
3,120
3,110
3,100
H2O
Refroidissement
-18,3
10
-25
-20
-15
-10
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3,150
3,130
3,110
-32,7
11
-60
-50
-40
-30
T°C


ε'
H_2O
Refroidissement
3,110
3,090
3,070
-41,0
-70
-60
-50
-40
-30 T°C
12


ε'
H2O
Refroidissement
3,110
3,090
3,070
-41,9
13
-60
-50
-40
T°C

10

T°C ↘	ε'
-10,0	3,1205
-10,7	3,1187
-10,8	3,1182
-11,6	3,1166
-12,5	3,1147
-13,8	3,1116
-14,7	3,1099
-14,9	3,1095
-16,1	3,1066
-16,8	3,1053
-17,8	3,1035
-18,4	3,1020
-19,5	3,1003
-20,1	3,0995
-20,7	3,0987
-21,9	3,0968
-22,5	3,0960
-23,8	3,0941
-25,1	3,0927
-26,0	3,0912

11

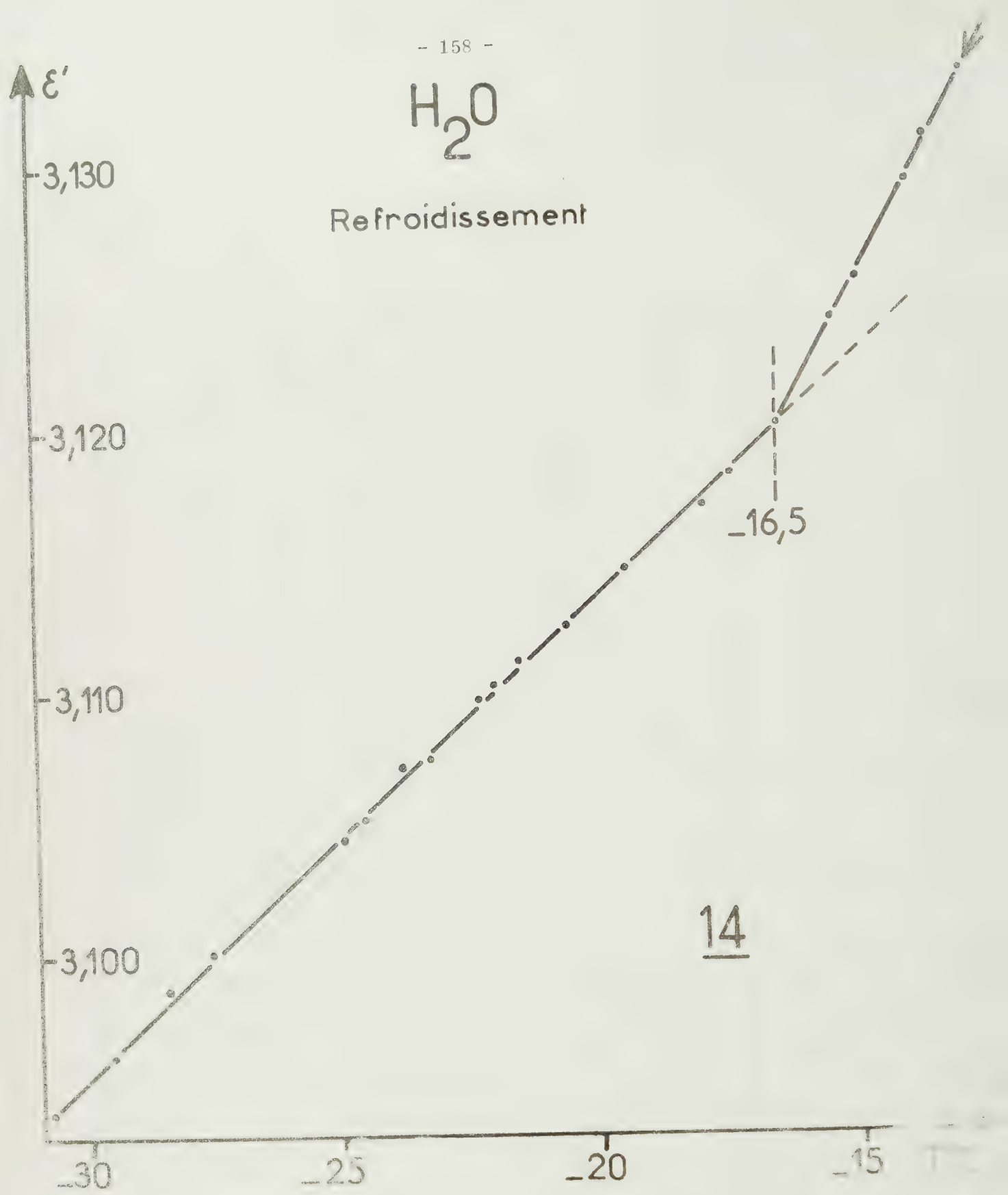
T°C ↘	ε'
-20,0	3,167
-21,0	3,165
-22,8	3,161
-26,5	3,154
-29,7	3,148
-31,5	3,144
-34,0	3,140
-36,0	3,137
-39,0	3,133
-41,0	3,130
-42,5	3,128
-45,6	3,123
-48,0	3,119
-50,0	3,117
-52,4	3,113
-53,2	3,112
-56,0	3,108
-59,0	3,104
-61,2	3,101
-62,5	3,099

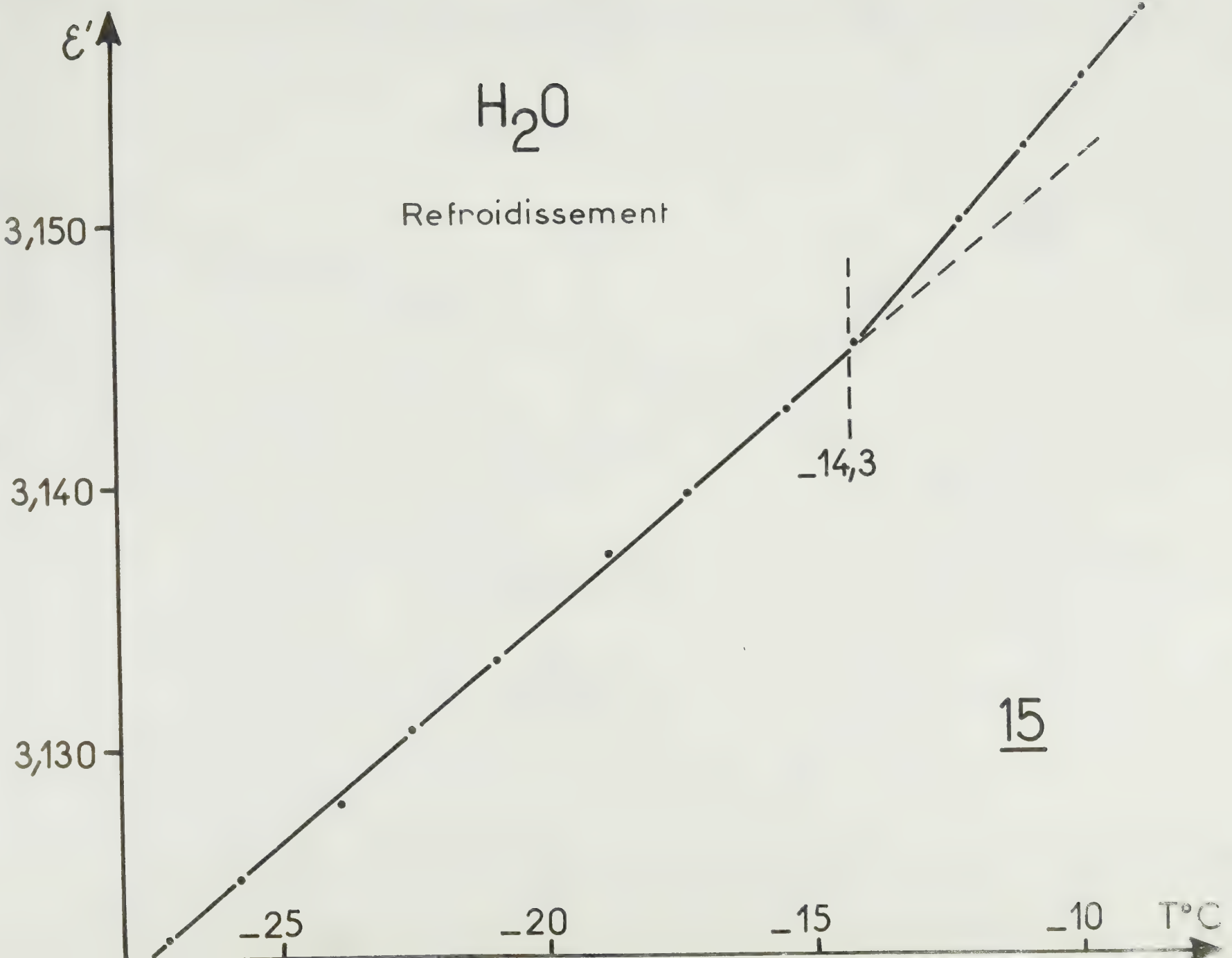
12

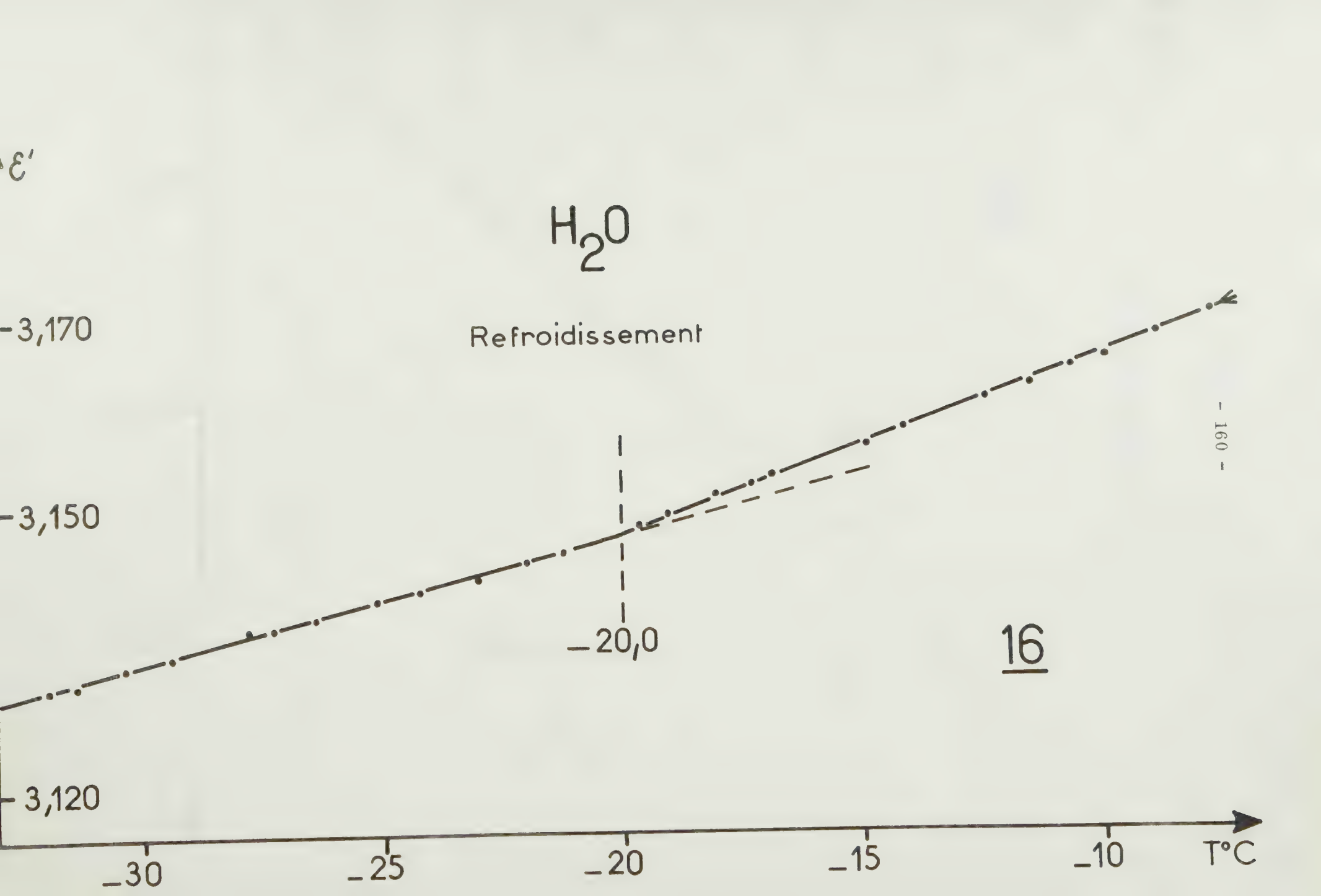
T°C ↘	ε'
-27,7	3,136
-31,0	3,129
-34,3	3,122
-37,5	3,115
-39,5	3,111
-43,0	3,104
-46,5	3,099
-49,0	3,094
-53,0	3,088
-56,0	3,083
-57,5	3,081
-62,0	3,074
-65,0	3,069
-68,6	3,063

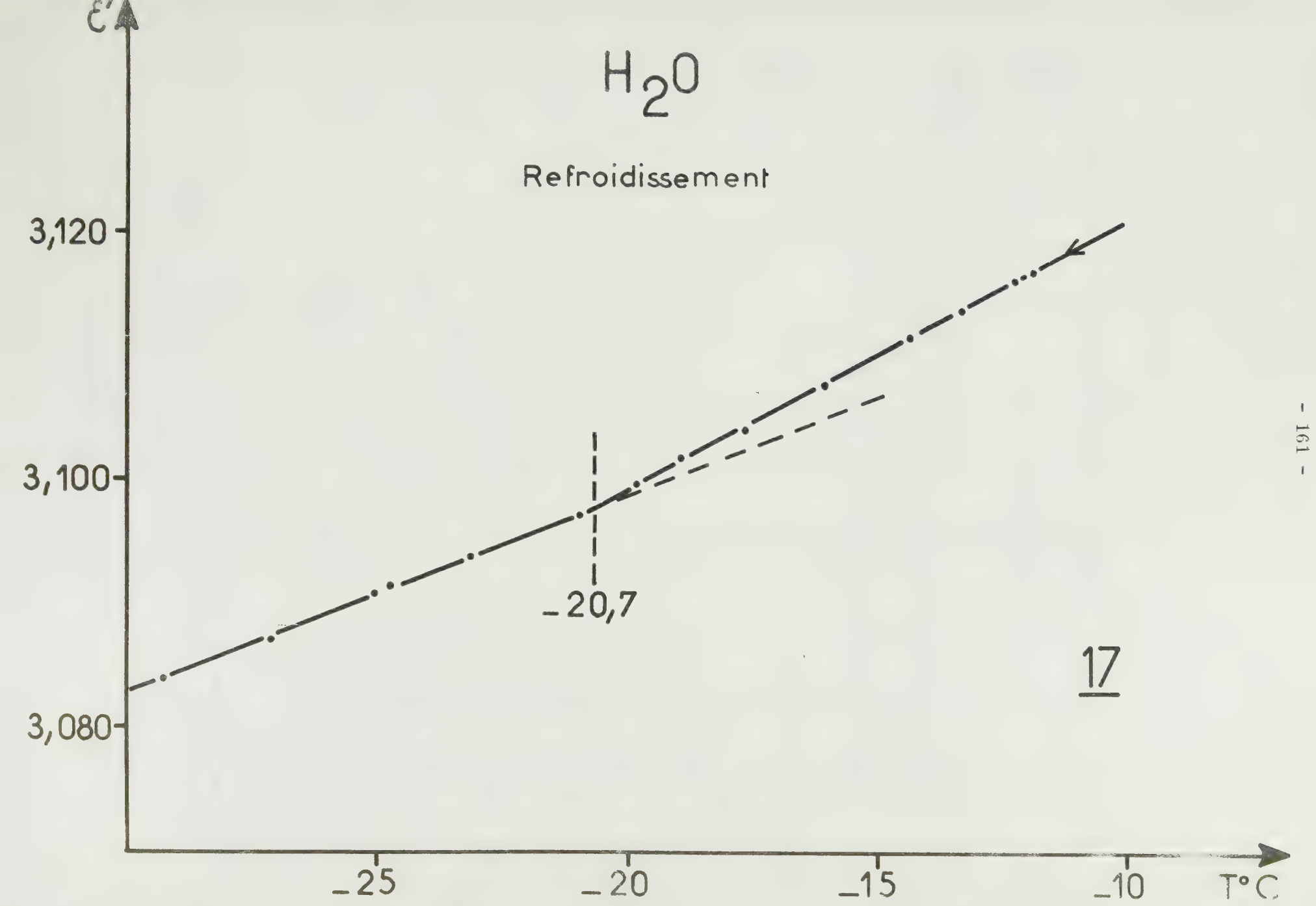
13

T°C ↘	ε'
-32,0	3,129
-34,0	3,121
-35,8	3,117
-38,5	3,110
-40,5	3,104
-41,8	3,100
-43,7	3,096
-46,3	3,092
-49,5	3,086
-50,5	3,085
-52,7	3,081
-54,5	3,078
-58,4	3,071
-61,0	3,067
-63,1	3,063


ε'
H2O
Refroidissement
3,130
3,120
3,110
3,100
-16,5
14
-30
-25
-20
-15


ε'
H2O
Refroidissement
3,150
3,140
3,130
-14,3
15
-25
-20
-15
-10
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3,170
3,150
3,120
- 160 -
-20,0
16
-30
-25
-20
-15
-10
T°C


ε'
H2O
Refroidissement
3,120
3,100
3,080
-20,7
17
-25
-20
-15
-10
T° C

14

T°C ↘	ε'
-12,9	3,1329
-13,9	3,1289
-14,9	3,1253
-15,4	3,1239
-16,5	3,1199
-17,4	3,1180
-17,9	3,1168
-19,4	3,1145
-20,6	3,1124
-21,5	3,1112
-22,0	3,1103
-22,3	3,1097
-23,2	3,1074
-23,8	3,1072
-24,6	3,1051
-25,0	3,1043
-27,6	3,1001
-28,5	3,0987
-29,6	3,0960
-30,8	3,0934

15

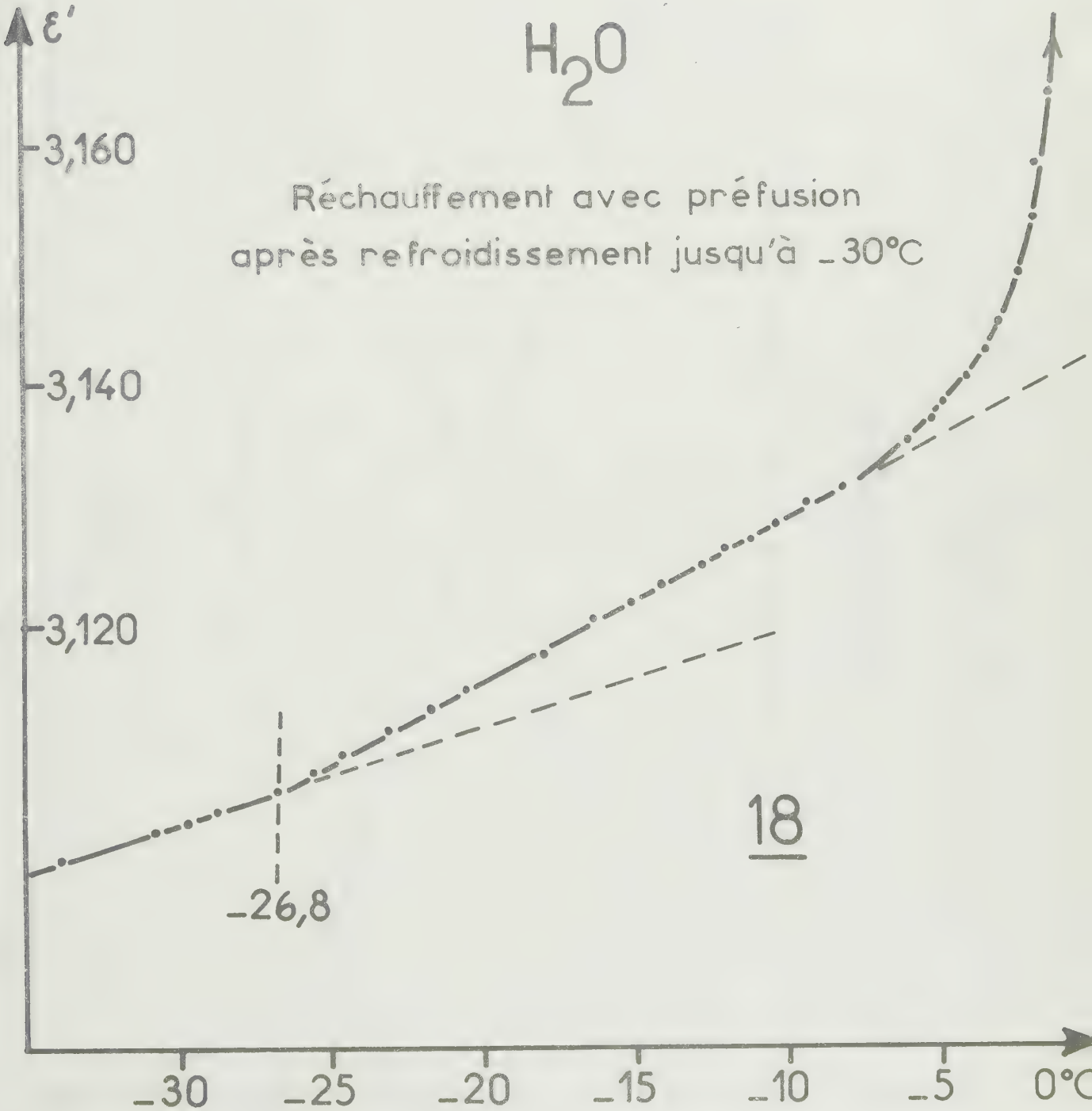
T°C ↘	ε'
- 8,1	3,1599
- 8,8	3,1580
- 9,9	3,1554
-11,0	3,1527
-12,2	3,1500
-14,2	3,1455
-15,5	3,1428
-17,4	3,1396
-18,9	3,1375
-21,0	3,1335
-22,6	3,1308
-23,9	3,1279
-25,8	3,1249
-27,2	3,1228

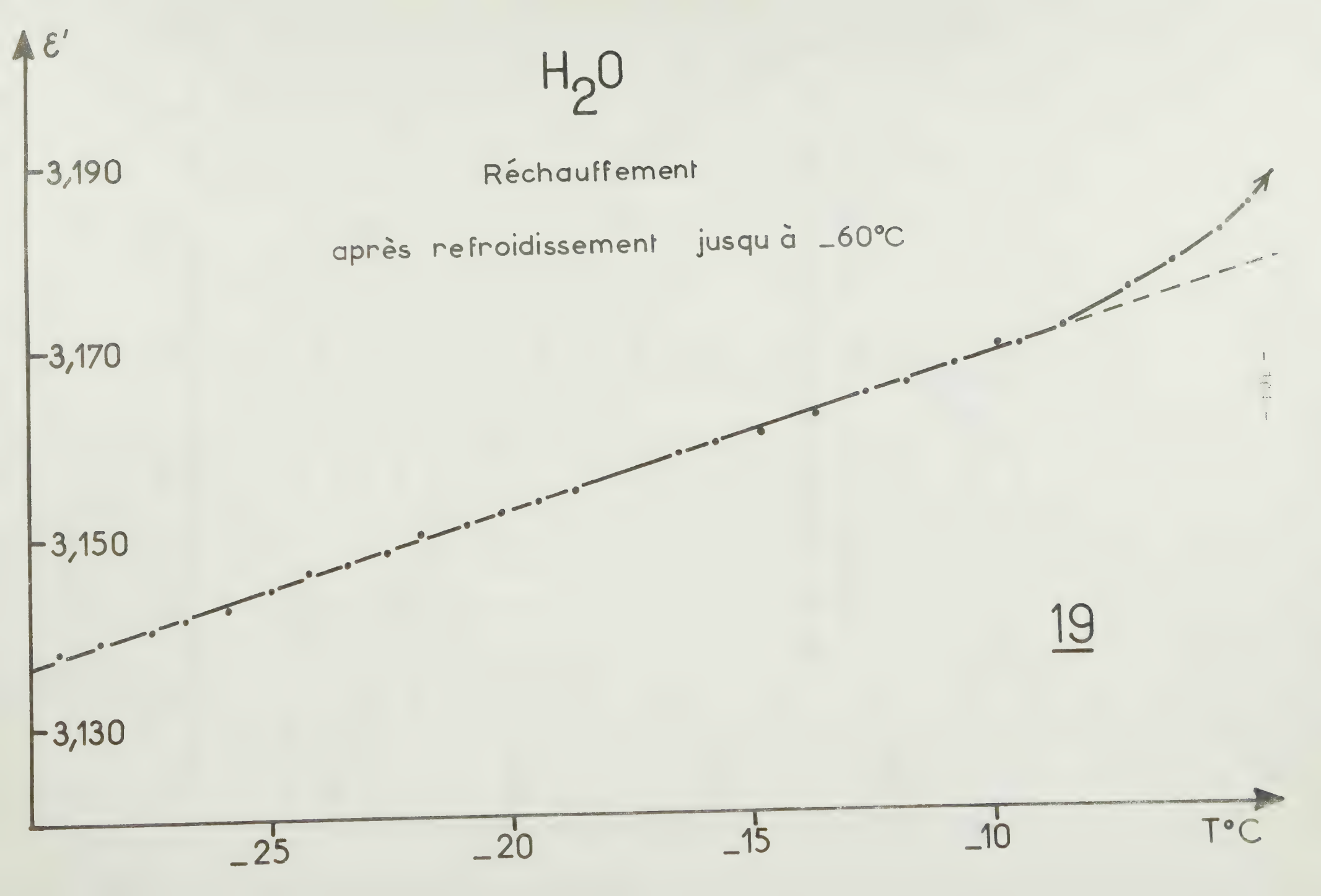
16

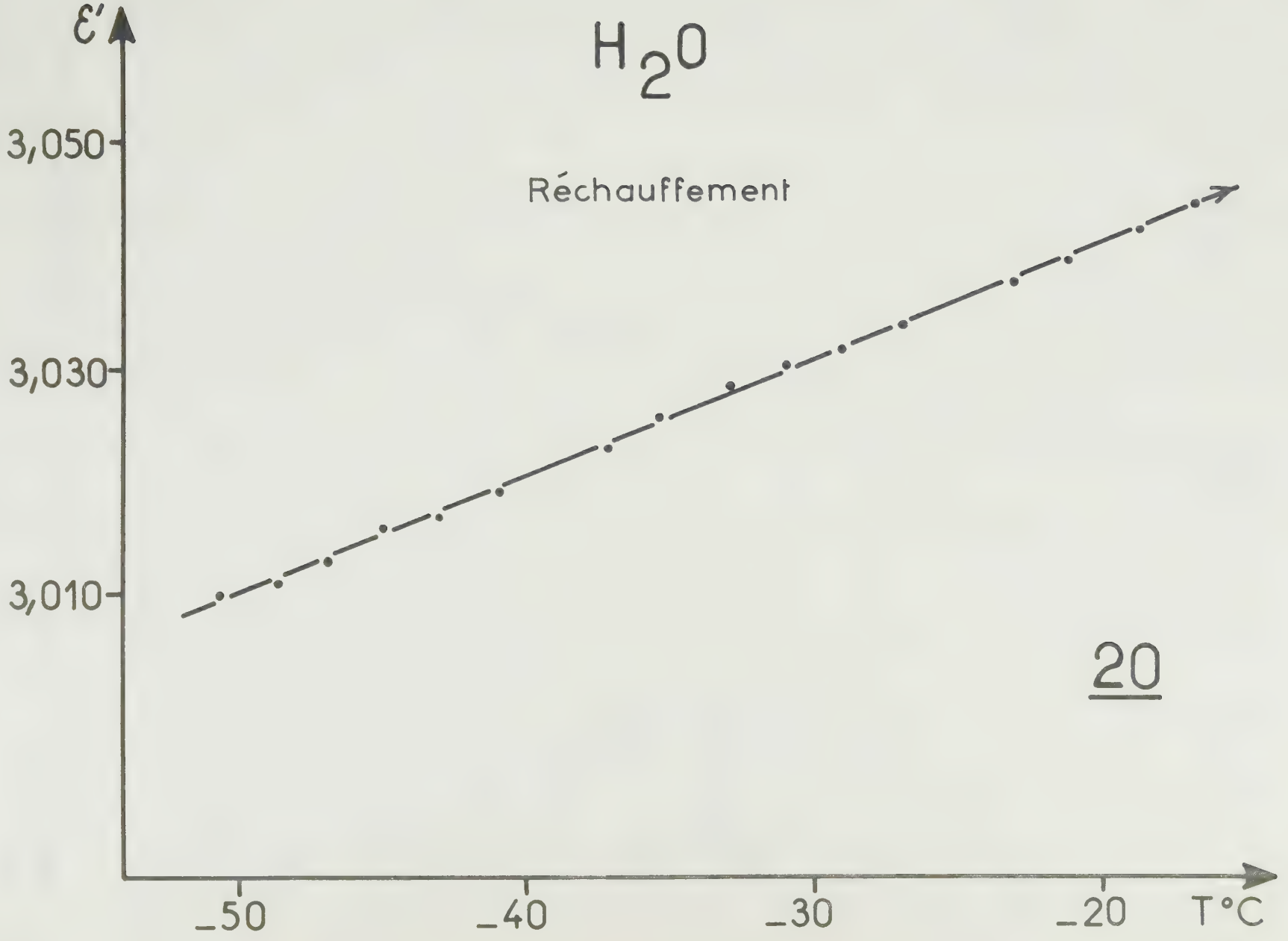
T°C ↘	ε'
- 7,6	3,170
- 8,8	3,168
- 9,8	3,165
-10,5	3,164
-11,4	3,162
-12,3	3,161
-14,0	3,158
-14,8	3,156
-16,8	3,153
-17,2	3,152
-18,0	3,151
-19,0	3,149
-19,6	3,148
-21,2	3,145
-22,0	3,144
-23,0	3,142
-24,2	3,141
-25,1	3,140
-26,4	3,138
-27,3	3,137
-27,8	3,137
-29,4	3,134
-30,4	3,133
-31,4	3,131
-32,0	3,131

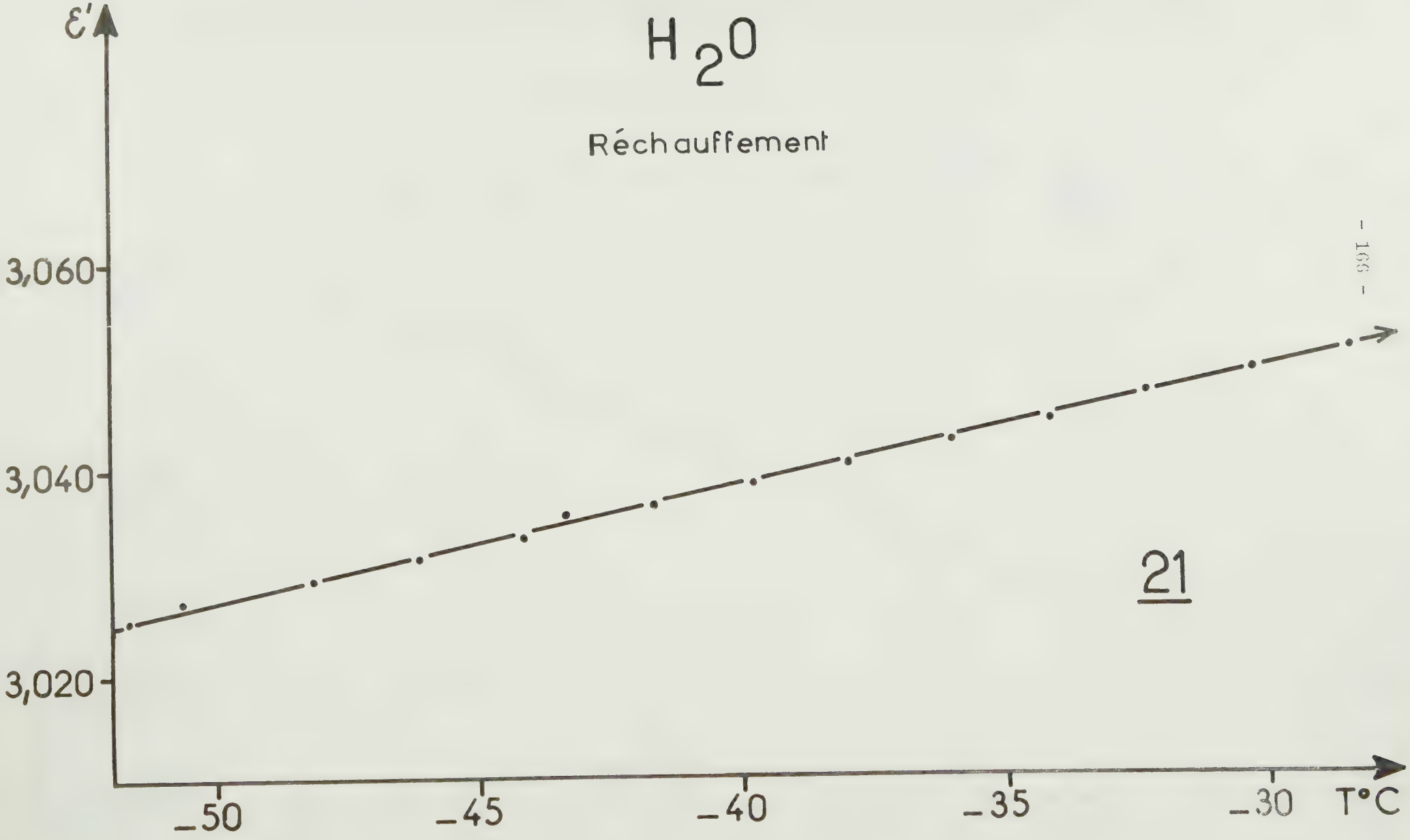
17

T°C ↘	ε'
-12,0	3,1170
-12,3	3,1165
-13,4	3,1140
-14,4	3,1120
-16,2	3,1080
-17,7	3,1040
-18,0	3,1020
-19,9	3,1000
-21,0	3,0975
-23,2	3,0940
-24,8	3,0915
-25,1	3,0910
-27,1	3,0870
-29,3	3,0840


ε'
H2O
3,160
Réchauffement avec préfusion
après refroidissement jusqu'à -30°C
3,140
3,120
18
-26,8
-30
-25
-20
-15
-10
-5
0°C


ε'
H2O
Réchauffement
après refroidissement jusqu à _60°C
3,190
3,170
3,150
3,130
19
_25
_20
_15
_10
T°C


ε'
H2O
3,050
Réchauffement
3,030
3,010
20
_50
_40
_30
_20
T°C


ε'
H 2 0
Réchauffement
3,060
3,040
3,020
21
−50
−45
−40
−35
−30
T°C

18

T°C ↗	ε'
-34,0	3,1005
-30,8	3,1030
-29,8	3,1040
-28,8	3,1045
-26,8	3,1060
-25,6	3,1080
-24,7	3,1093
-23,2	3,1110
-21,8	3,1130
-20,6	3,1145
-18,0	3,1175
-16,4	3,1205
-15,2	3,1220
-14,2	3,1235
-12,8	3,1250
-12,1	3,1265
-11,2	3,1270
-10,4	3,1285
- 9,4	3,1300
- 8,2	3,1315
- 6,0	3,1355
- 5,2	3,1370
- 4,9	3,1385
- 4,0	3,1405
- 3,4	3,1430
- 3,0	3,1455
- 2,3	3,1490
- 1,9	3,1540
- 1,8	3,1585
- 1,2	3,1645

19

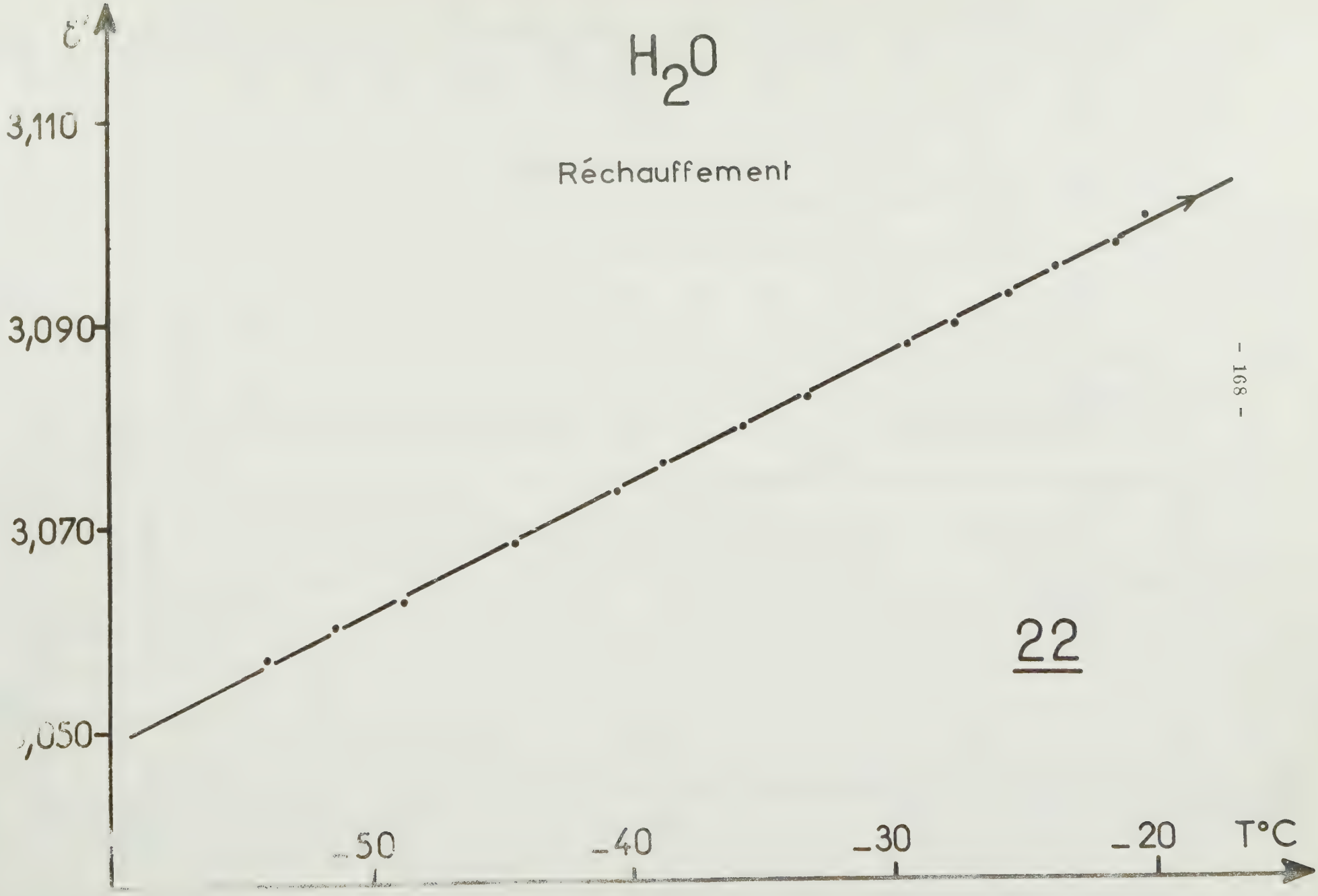
T°C ↗	ε'
-29,4	3,138
-28,6	3,139
-27,5	3,140
-26,8	3,141
-25,9	3,142
-25,0	3,144
-24,2	3,146
-23,4	3,147
-22,6	3,148
-21,8	3,150
-20,9	3,151
-20,1	3,152
-19,4	3,153
-18,6	3,154
-16,4	3,158
-15,6	3,159
-14,6	3,160
-13,5	3,162
-12,4	3,164
-11,6	3,165
-10,6	3,167
- 9,7	3,169
- 9,2	3,169
- 8,3	3,171
- 6,9	3,175
- 6,0	3,178
- 4,9	3,181
- 4,3	3,184

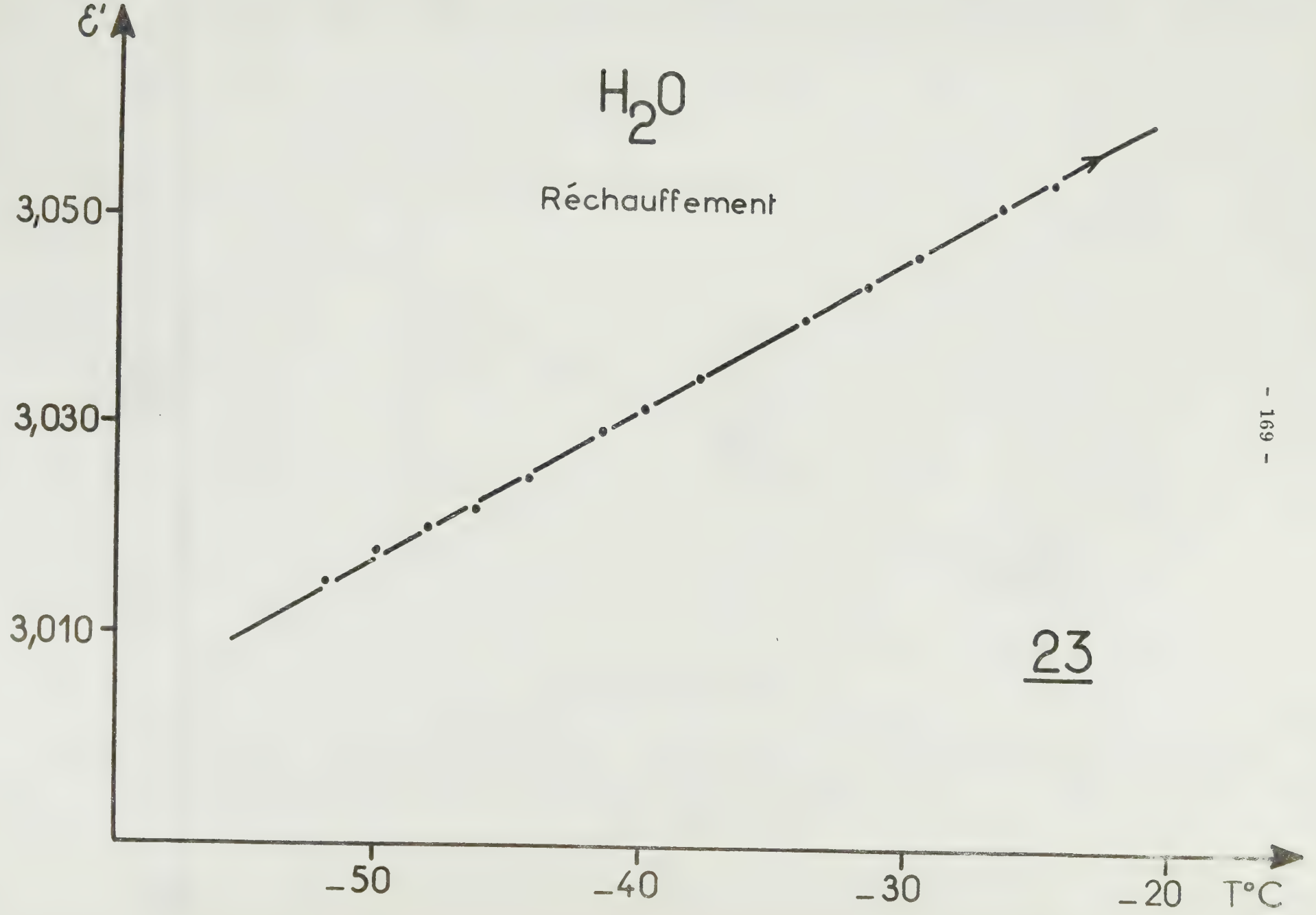
20

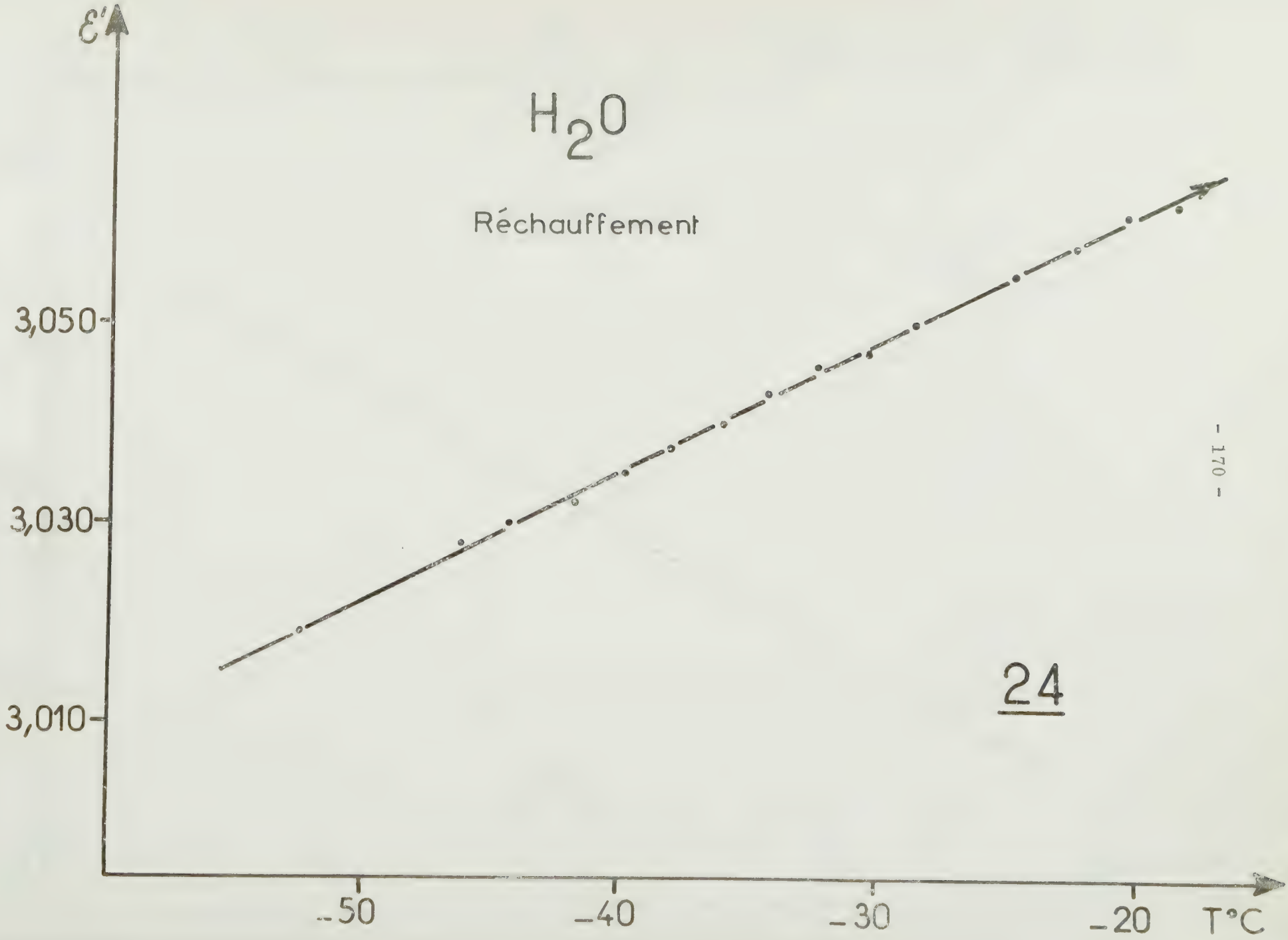
T°C ↗	ε'
-50,7	3,010
-48,7	3,011
-47,0	3,013
-45,0	3,016
-43,0	3,017
-41,0	3,019
-37,2	3,023
-35,4	3,026
-33,0	3,029
-31,0	3,031
-29,0	3,032
-27,0	3,034
-23,2	3,038
-21,3	3,040
-18,7	3,043
-16,8	3,045

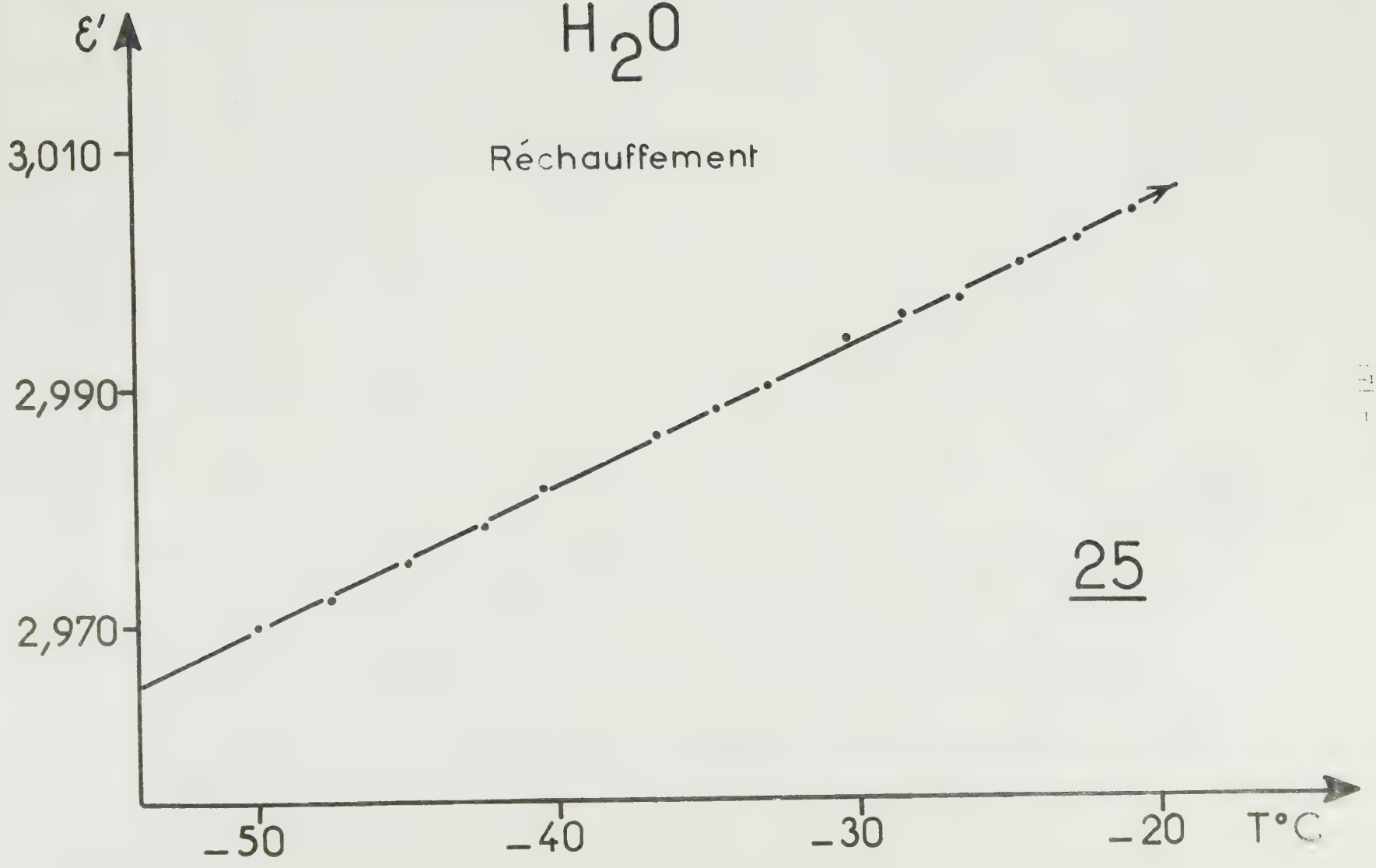
21

T°C ↗	ε'
-51,7	3,025
-50,7	3,027
-48,2	3,029
-46,2	3,031
-44,2	3,033
-41,7	3,036
-39,8	3,038
-38,0	3,040
-36,0	3,042
-34,1	3,044
-32,3	3,047
-30,3	3,049
-28,4	3,051


ε'
H_2O
3,110
Réchauffement
3,090
3,070
,050
- 50
- 40
- 30
- 20
T°C
22


ε'
H2O
Réchauffement
3,050
3,030
3,010
23
-50
-40
-30
-20
T°C


ε'
H2O
Réchauffement
3,050
3,030
3,010
-50
-40
-30
-20
T°C
24


H_2O
Réchauffement
ε'
3,010
2,990
2,970
25
−50
−40
−30
−20
T°C

22

T°C ↗	ε'
-54, 0	3, 057
-51, 4	3, 060
-48, 8	3, 062
-46, 3	3, 065
-44, 4	3, 068
-40, 5	3, 073
-38, 6	3, 076
-35, 5	3, 079
-33, 0	3, 082
-29, 1	3, 087
-27, 3	3, 089
-25, 3	3, 092
-23, 4	3, 095
-21, 0	3, 097
-19, 1	3, 100

23

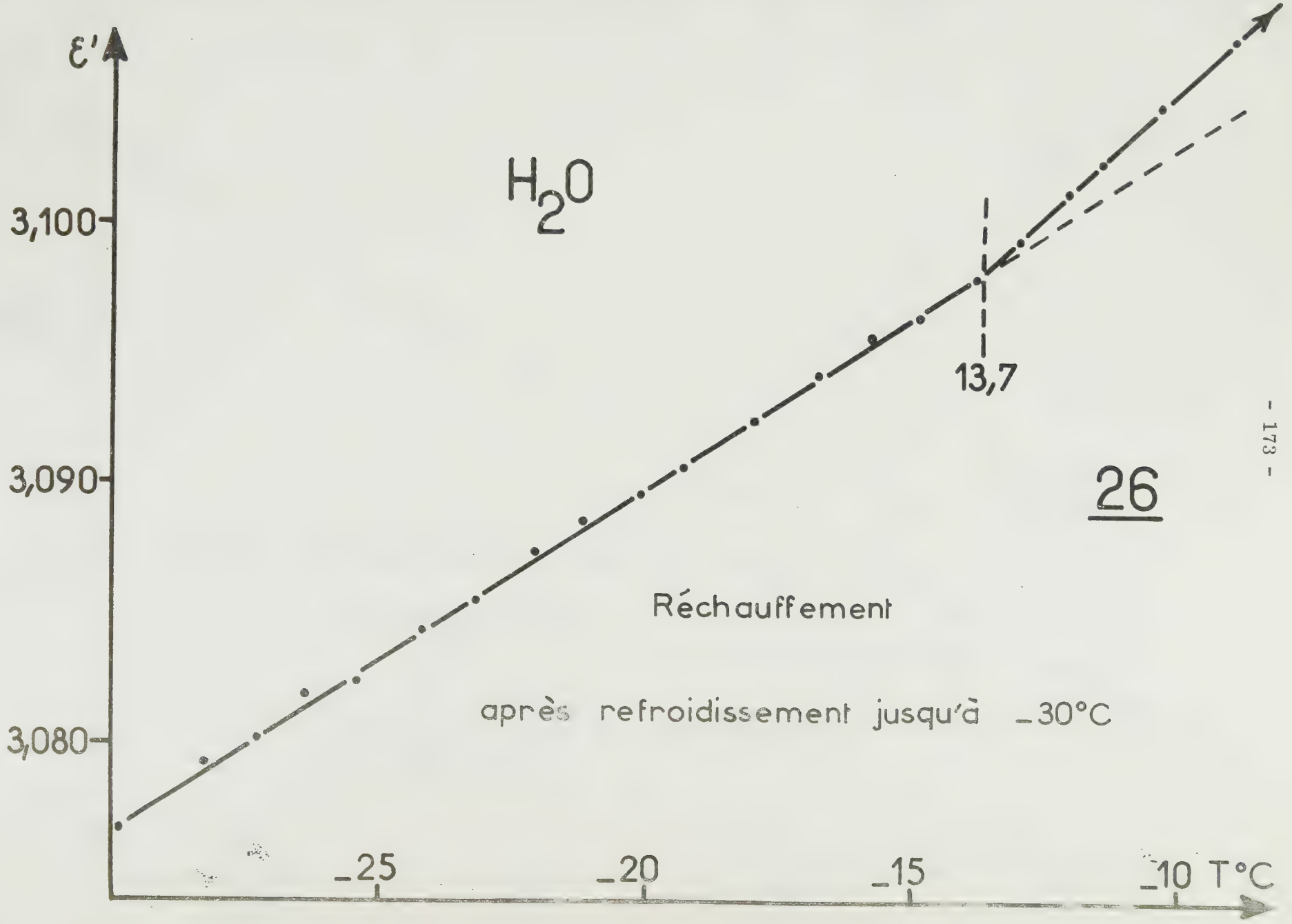
T°C ↗	ε'
-52, 0	3, 015
-50, 1	3, 018
-48, 2	3, 020
-46, 4	3, 022
-44, 4	3, 025
-41, 7	3, 030
-40, 0	3, 032
-38, 0	3, 035
-36, 1	3, 039
-34, 2	3, 041
-31, 6	3, 044
-29, 8	3, 047
-26, 6	3, 052
-24, 7	3, 054

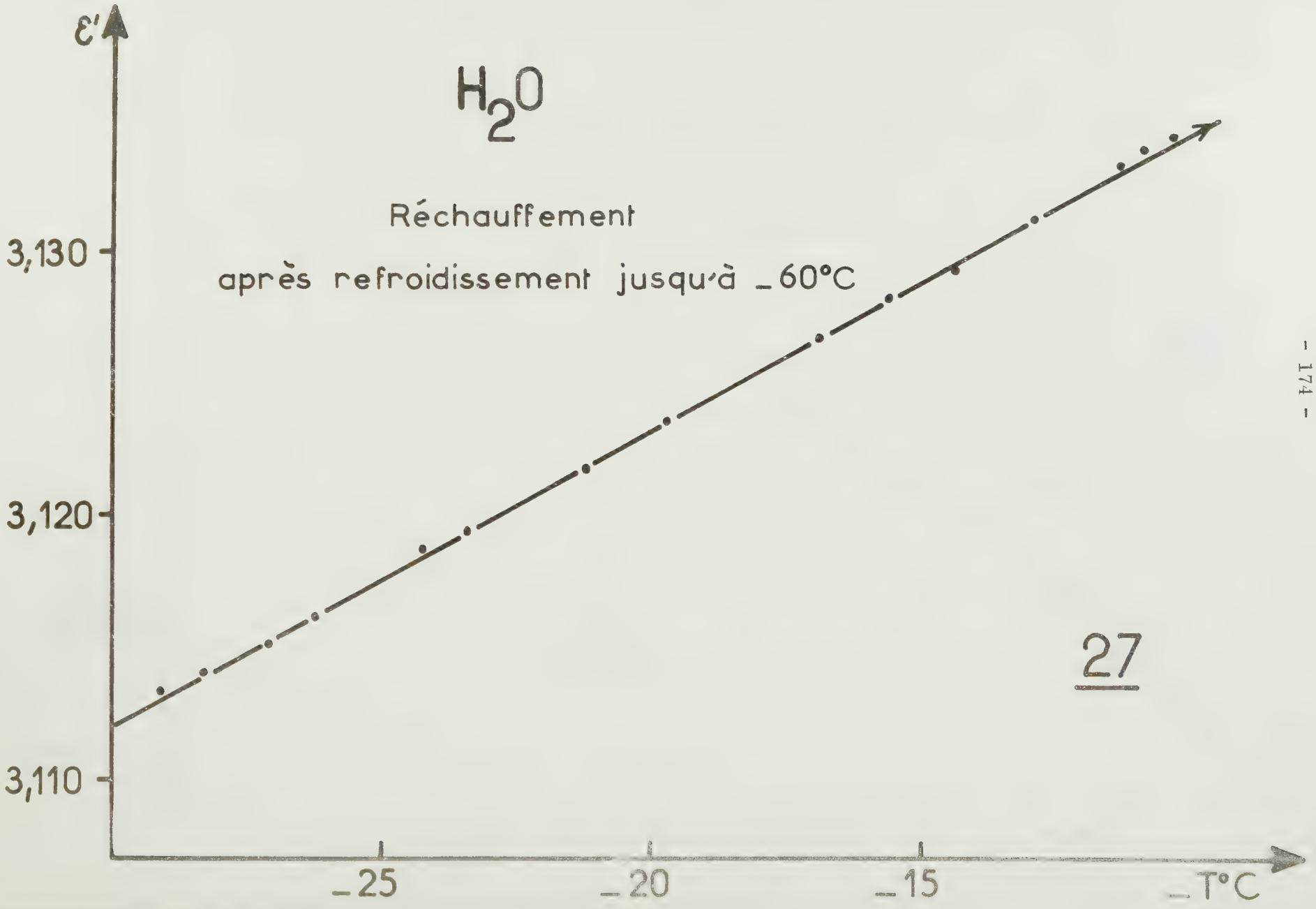
24

T°C ↗	ε'
-52, 5	3, 019
-46, 2	3, 028
-44, 3	3, 030
-41, 7	3, 032
-39, 7	3, 035
-38, 0	3, 038
-36, 0	3, 040
-34, 2	3, 043
-32, 2	3, 046
-30, 3	3, 047
-28, 4	3, 050
-24, 7	3, 055
-22, 1	3, 058
-20, 1	3, 061
-18, 2	3, 062

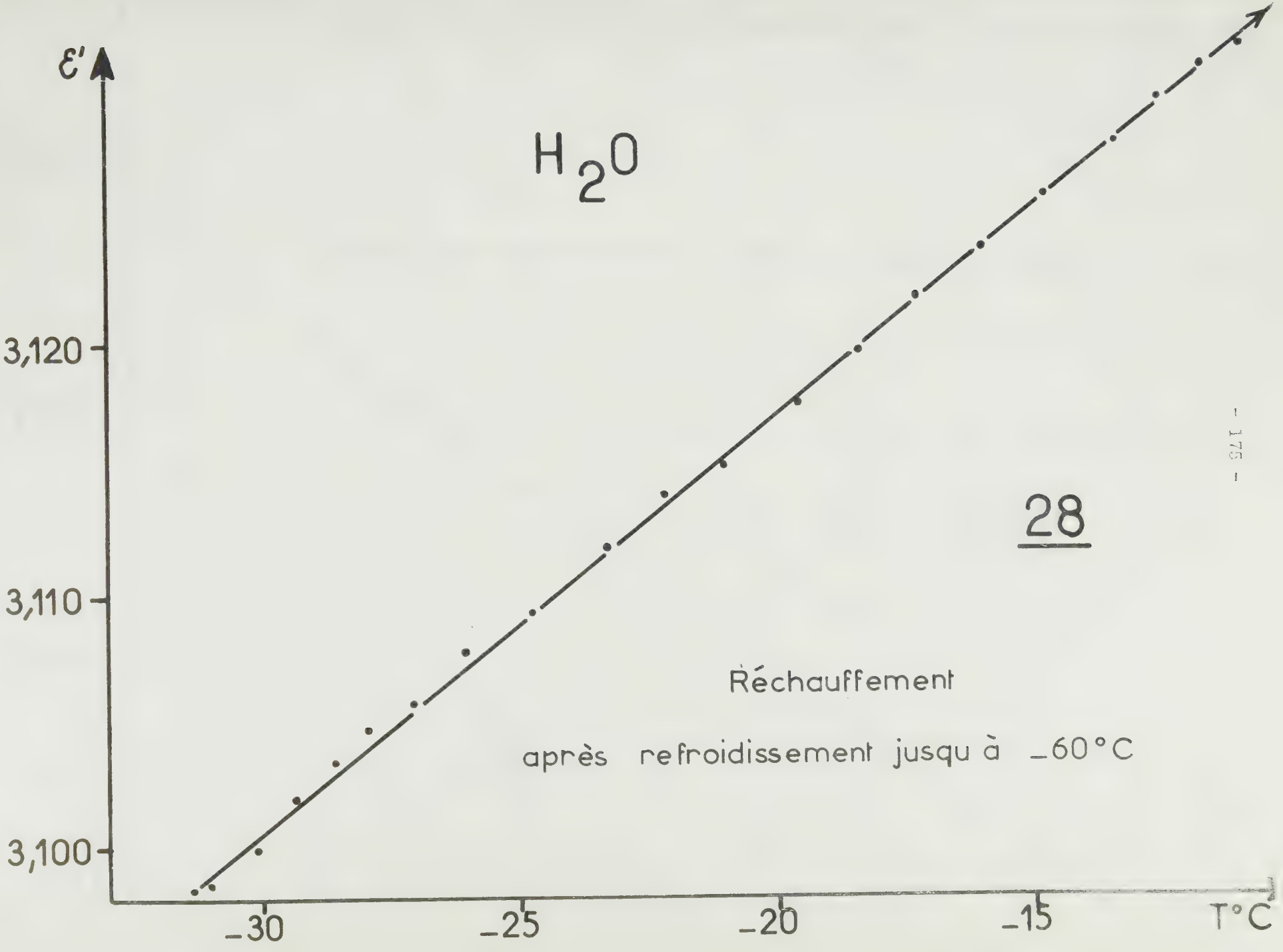
25

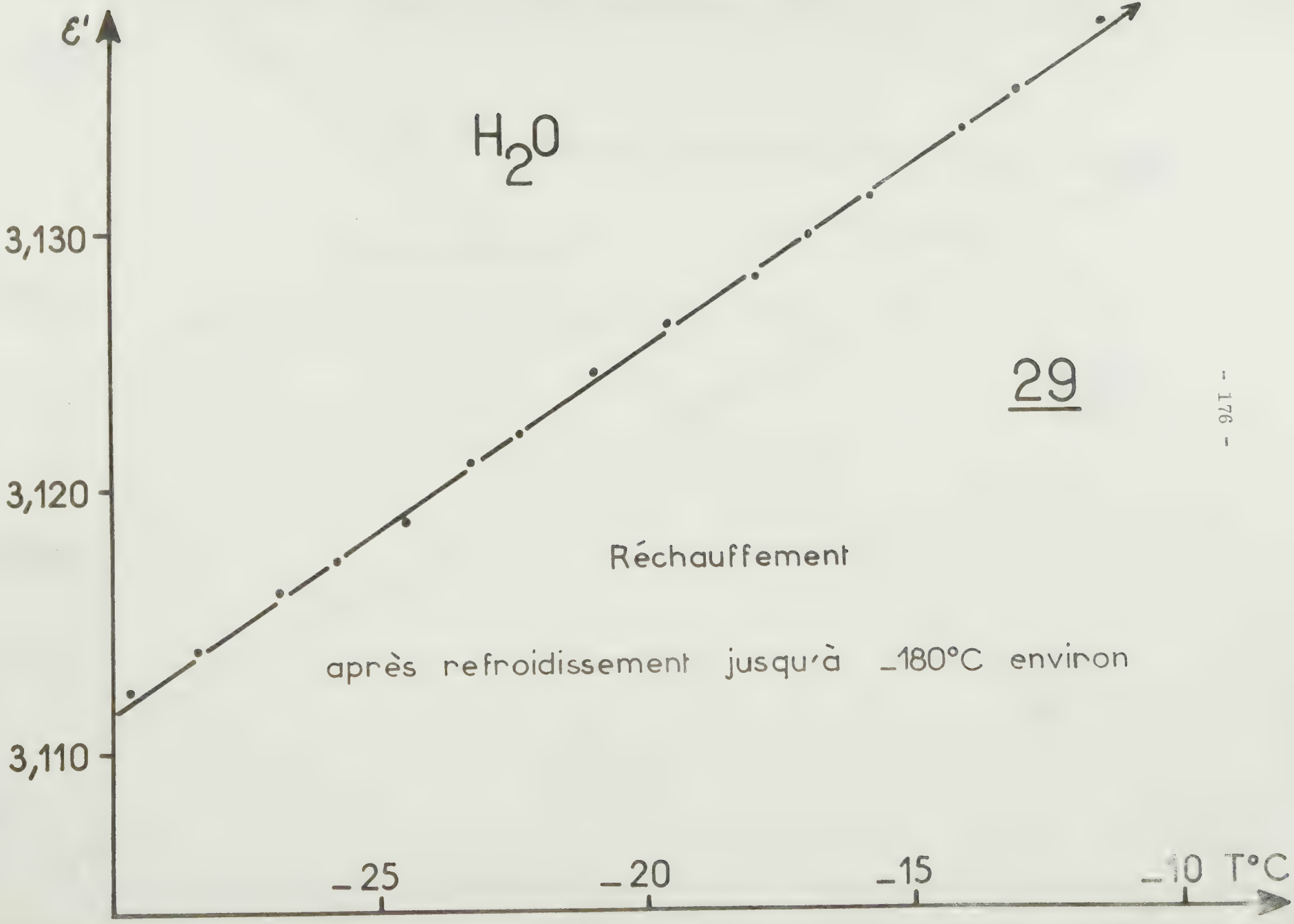
T°C ↗	ε'
-50, 0	2, 970
-47, 6	2, 972
-45, 0	2, 975
-42, 4	2, 978
-40, 5	2, 983
-36, 7	2, 986
-34, 7	2, 988
-33, 0	2, 990
-30, 3	2, 994
-28, 5	2, 996
-26, 5	2, 997
-24, 5	3, 000
-22, 6	3, 002
-20, 7	3, 004


ε'
H_2O
3,100
3,090
3,080
13,7
26
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _30°C
_25
_20
_15
_10 T°C


ε'
H_2O
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _60°C
3,130
3,120
3,110
_25
_20
_15
_T°C

27


ε'
H2O
3,120
3,110
3,100
28
Réchauffement
après refroidissement jusqu à −60°C
−30
−25
−20
−15
T°C


ε'
H2O
3,130
3,120
3,110
29
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _180°C environ
_25
_20
_15
_10 T°C

26

T°C ↗	ε'
-29,9	3,0768
-28,3	3,0793
-27,3	3,0803
-26,4	3,0820
-25,4	3,0824
-24,2	3,0844
-23,2	3,0855
-22,1	3,0875
-21,2	3,0886
-20,1	3,0896
-19,3	3,0906
-18,0	3,0925
-16,8	3,0943
-15,8	3,0953
-14,9	3,0964
-13,8	3,0979
-13,0	3,0994
-12,1	3,1014
-11,5	3,1024
-10,4	3,1047
- 9,0	3,1074

27

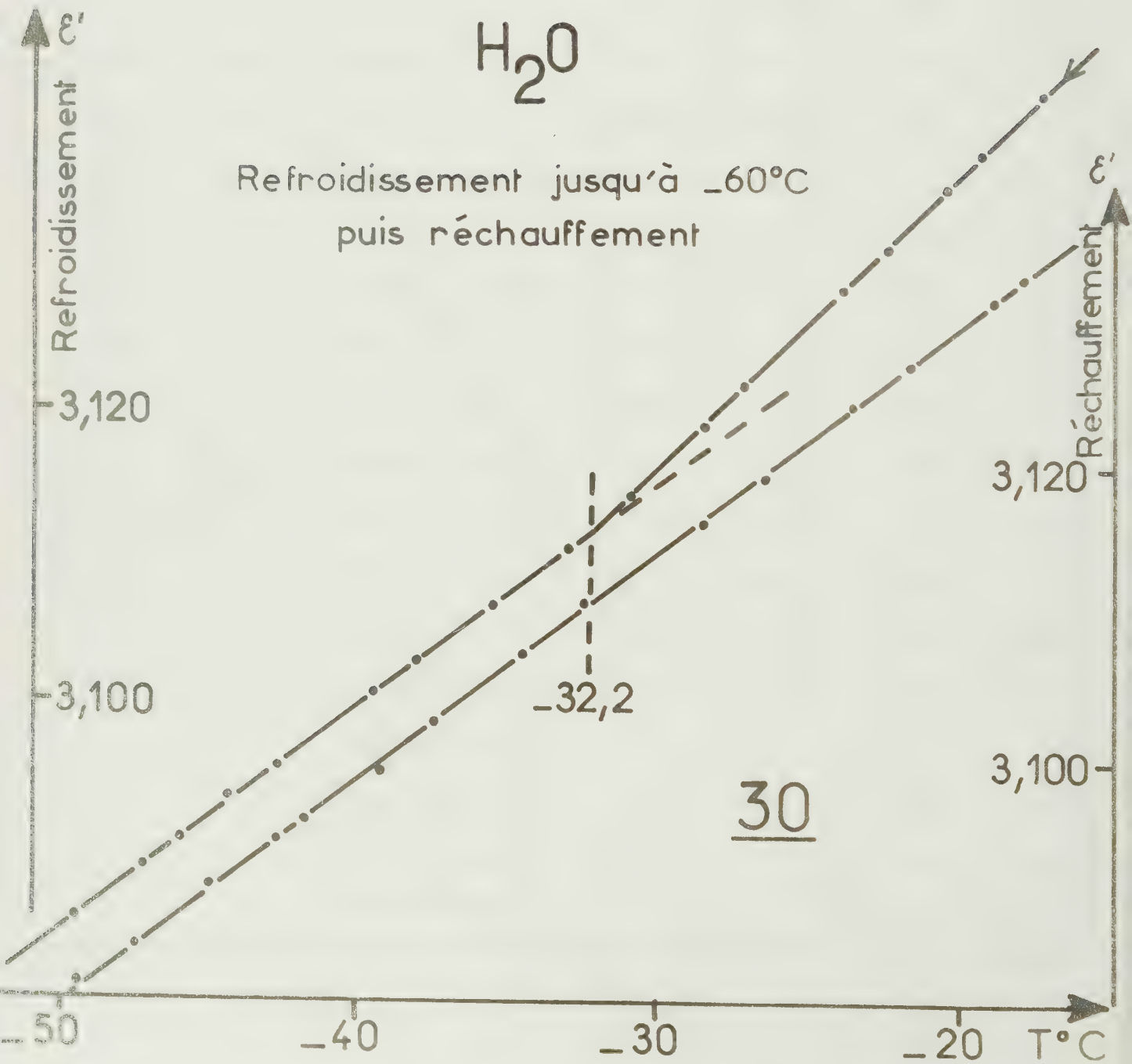
T°C ↗	ε'
-29,1	3,1134
-28,3	3,1140
-27,1	3,1151
-26,2	3,1161
-24,2	3,1186
-23,4	3,1193
-21,2	3,1216
-19,7	3,1235
-19,0	3,1249
-16,8	3,1266
-15,5	3,1281
-14,3	3,1291
-12,8	3,1312
-11,2	3,1332
-10,8	3,1339
-10,2	3,1343

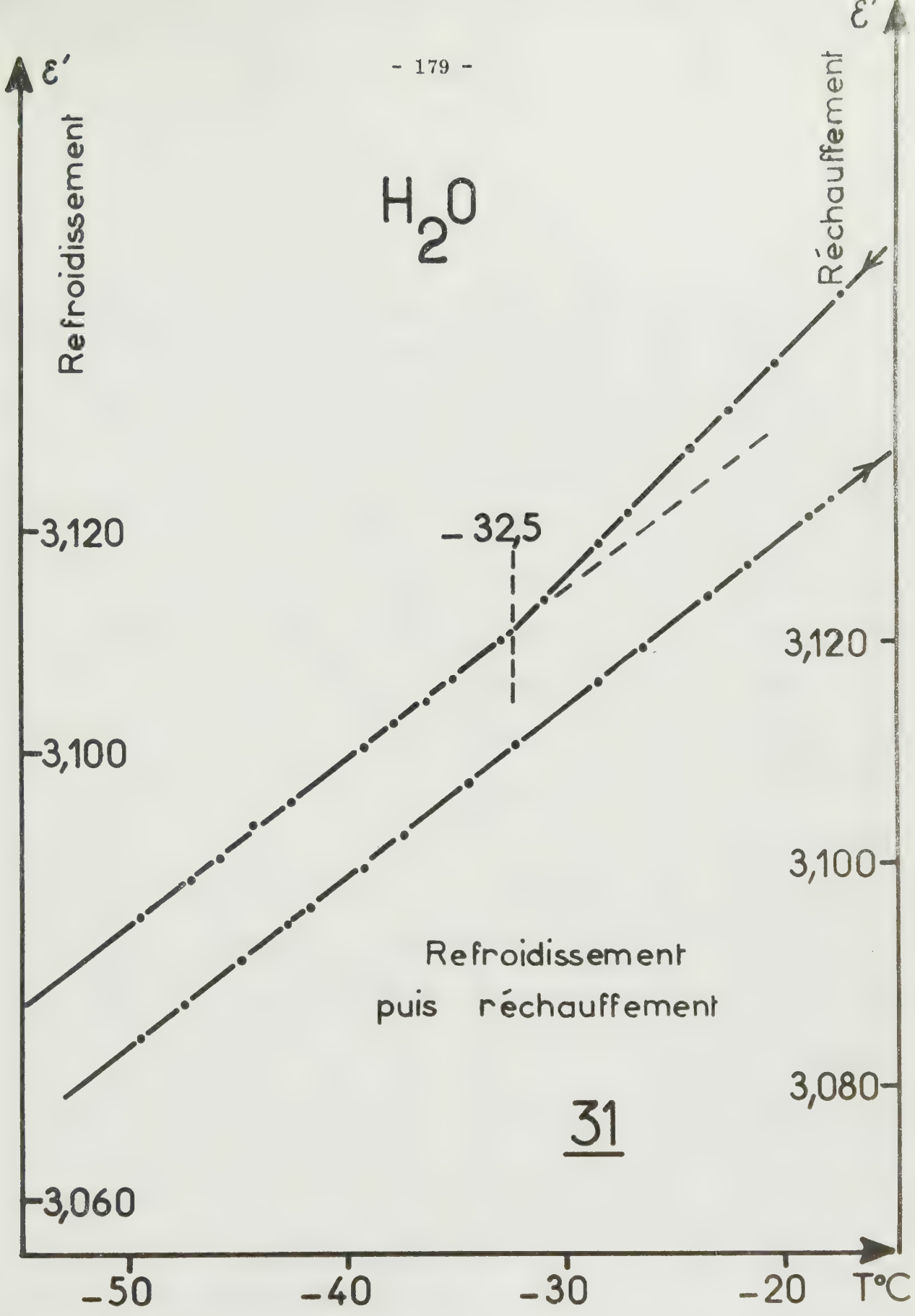
28

T°C ↗	ε'
-31,0	3,0985
-30,1	3,0991
-29,4	3,1020
-28,6	3,1037
-28,0	3,1047
-27,1	3,1057
-26,1	3,1078
-24,8	3,1093
-23,3	3,1120
-22,2	3,1140
-21,0	3,1151
-19,6	3,1176
-18,4	3,1197
-17,3	3,1220
-16,0	3,1238
-14,7	3,1260
-13,4	3,1281
-12,6	3,1299
-11,8	3,1312
-11,0	3,1318

29

T°C ↗	ε'
-29,7	3,1124
-28,4	3,1139
-26,9	3,1161
-25,8	3,1172
-24,5	3,1187
-23,2	3,1210
-22,3	3,1220
-20,9	3,1245
-19,5	3,1264
-17,8	3,1281
-16,8	3,1297
-15,6	3,1312
-13,8	3,1339
-12,8	3,1354
-11,2	3,1381


H_2O
Refroidissement jusqu'à _60°C
puis réchauffement
ε'
Refroidissement
3,120
3,100
_32,2
30
ε'
Réchauffement
3,120
3,100
_50
_40
_30
_20
T°C


ε'
Refroidissement
H2O
Réchauffement
ε'
3,120
-32,5
3,120
3,100
3,100
Refroidissement
puis réchauffement
3,080
31
3,060
-50
-40
-30
-20
T°C

30

T°C ↘	ε'
-17,0	3,1413
-19,5	3,1375
-20,6	3,1350
-22,5	3,1308
-24,6	3,1280
-27,2	3,1216
-28,5	3,1189
-31,0	3,1141
-33,0	3,1105
-35,5	3,1066
-36,6	3,1045
-38,0	3,1030
-39,5	3,1006
-42,7	3,0958
-44,4	3,0937
-46,0	3,0906
-47,2	3,0886
-49,5	3,0854

30

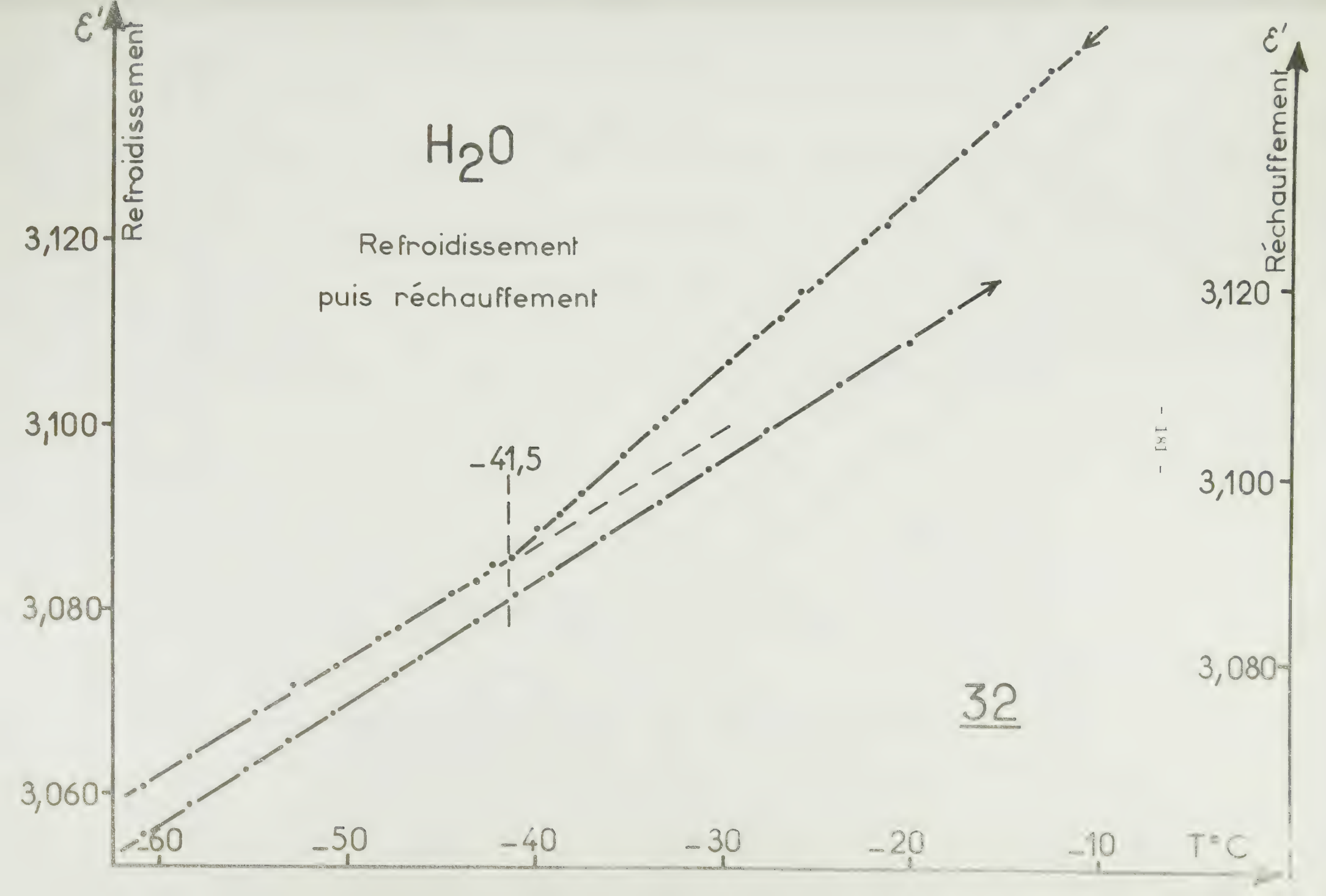
T°C ↗	ε'
-49,5	3,0848
-47,5	3,0875
-45,0	3,0917
-42,7	3,0948
-41,8	3,0960
-39,3	3,0995
-37,5	3,1028
-34,5	3,1072
-32,4	3,1109
-28,5	3,1162
-26,5	3,1193
-23,6	3,1240
-21,8	3,1270
-19,0	3,1312
-18,0	3,1329

31

T°C ↘	ε'
-17,5	3,1410
-20,5	3,1350
-22,5	3,1310
-24,5	3,1375
-27,2	3,1250
-28,5	3,1190
-31,0	3,1140
-33,0	3,1105
-35,2	3,1065
-36,5	3,1045
-38,0	3,1030
-39,5	3,1005
-42,7	3,0955
-44,5	3,0935
-46,0	3,0905
-47,2	3,0890
-49,5	3,0855

31

T°C ↗	ε'
-49,5	3,0845
-47,5	3,0875
-45,0	3,0915
-42,7	3,0945
-41,7	3,0960
-39,2	3,0995
-37,5	3,1030
-34,5	3,1070
-32,5	3,1110
-28,5	3,1160
-26,5	3,1195
-23,5	3,1240
-21,7	3,1270
-19,0	3,1310
-18,0	3,1330

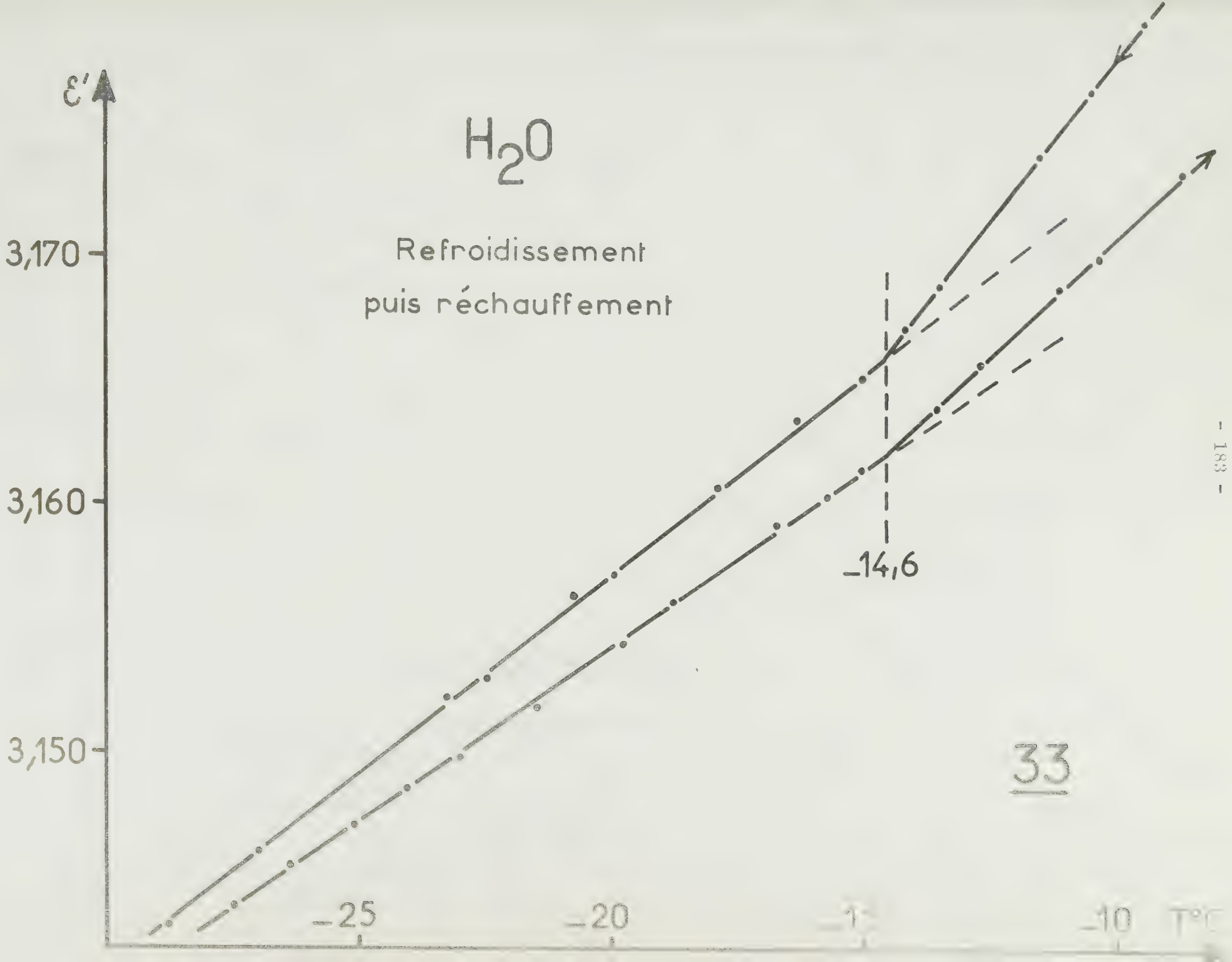

ε'
Refroidissement
H2O
Refroidissement
puis réchauffement
3,120
3,100
3,080
3,060
-41,5
-60
-50
-40
-30
-20
-10
T°C
Réchauffement
ε'
3,120
3,100
3,080
32

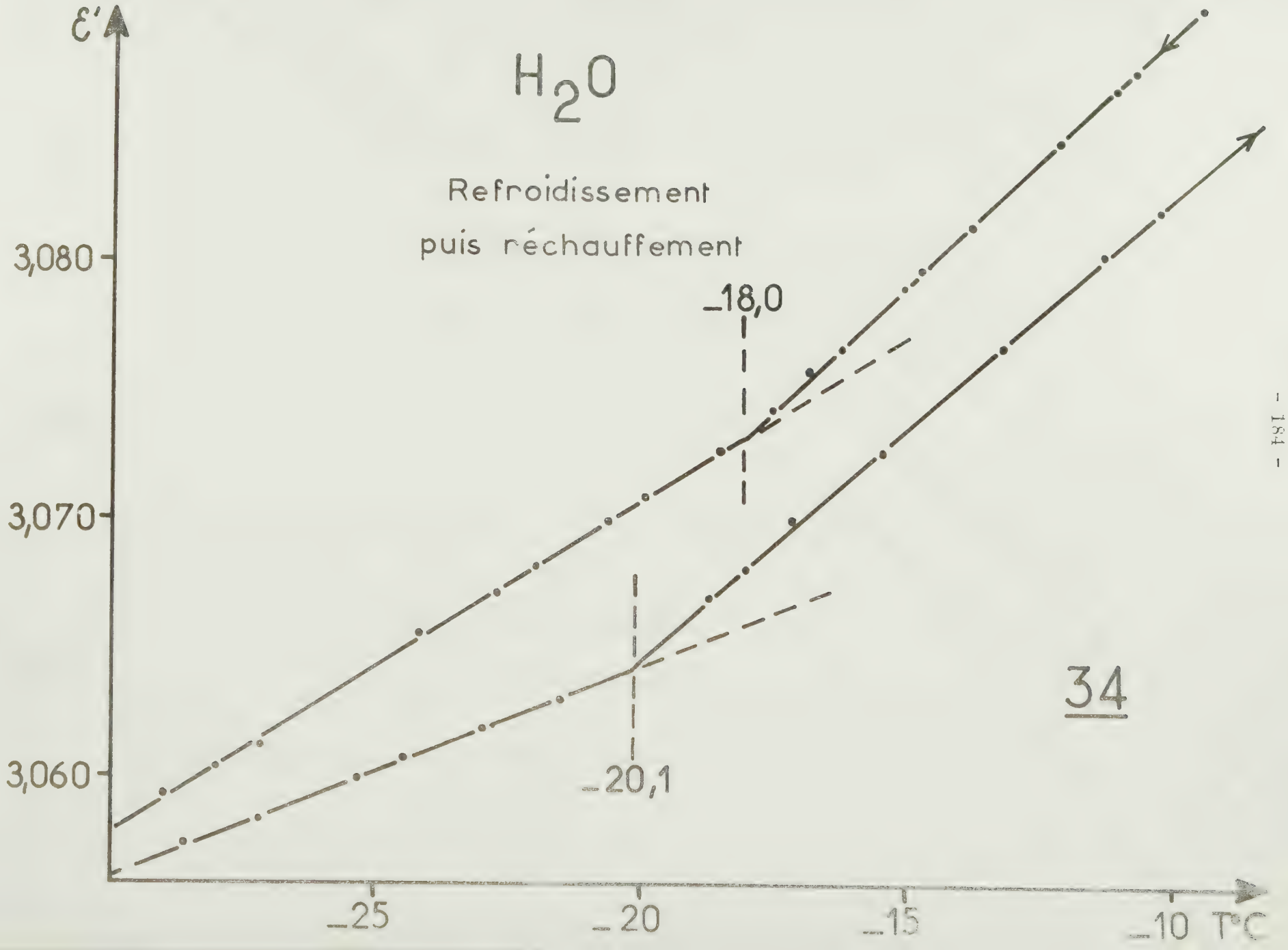
32

T°C ↘	ε'
-11, 7	3, 141
-13, 1	3, 139
-14, 0	3, 137
-14, 6	3, 135
-15, 8	3, 133
-17, 5	3, 130
-20, 3	3, 125
-21, 5	3, 122
-22, 7	3, 120
-25, 3	3, 116
-26, 1	3, 115
-27, 2	3, 112
-28, 5	3, 110
-29, 7	3, 107
-32, 2	3, 103
-33, 2	3, 102
-34, 1	3, 100
-35, 5	3, 097
-37, 7	3, 093
-39, 0	3, 091
-40, 0	3, 089
-42, 5	3, 085
-43, 2	3, 083
-44, 7	3, 082
-47, 5	3, 078
-48, 5	3, 077
-50, 7	3, 074
-53, 0	3, 072
-55, 0	3, 069
-58, 5	3, 064
-61, 0	3, 061

32

T°C ↗	ε'
-61, 0	3, 061
-58, 5	3, 064
-55, 2	3, 068
-53, 2	3, 071
-51, 0	3, 074
-47, 5	3, 078
-46, 2	3, 080
-43, 2	3, 084
-41, 1	3, 087
-39, 2	3, 089
-36, 5	3, 093
-33, 5	3, 097
-31, 0	3, 101
-28, 0	3, 105
-24, 0	3, 110
-20, 2	3, 114
-18, 2	3, 118


ε'
H_2O
Refroidissement
puis réchauffement
3,170
3,160
3,150
-14,6
-25
-20
-10
T°C
33


ε'
H2O
Refroidissement
puis réchauffement
3,080
3,070
3,060
-18,0
-20,1
34
-25
-20
-15
-10 T°C

33

T°C ↘	ε'
- 9,5	3,1794
-10,6	3,1767
-11,6	3,1742
-13,6	3,1688
-14,2	3,1671
-15,1	3,1650
-16,4	3,1635
-18,0	3,1607
-20,0	3,1571
-20,8	3,1564
-22,5	3,1529
-23,3	3,1523
-27,0	3,1459
-28,8	3,1429

33

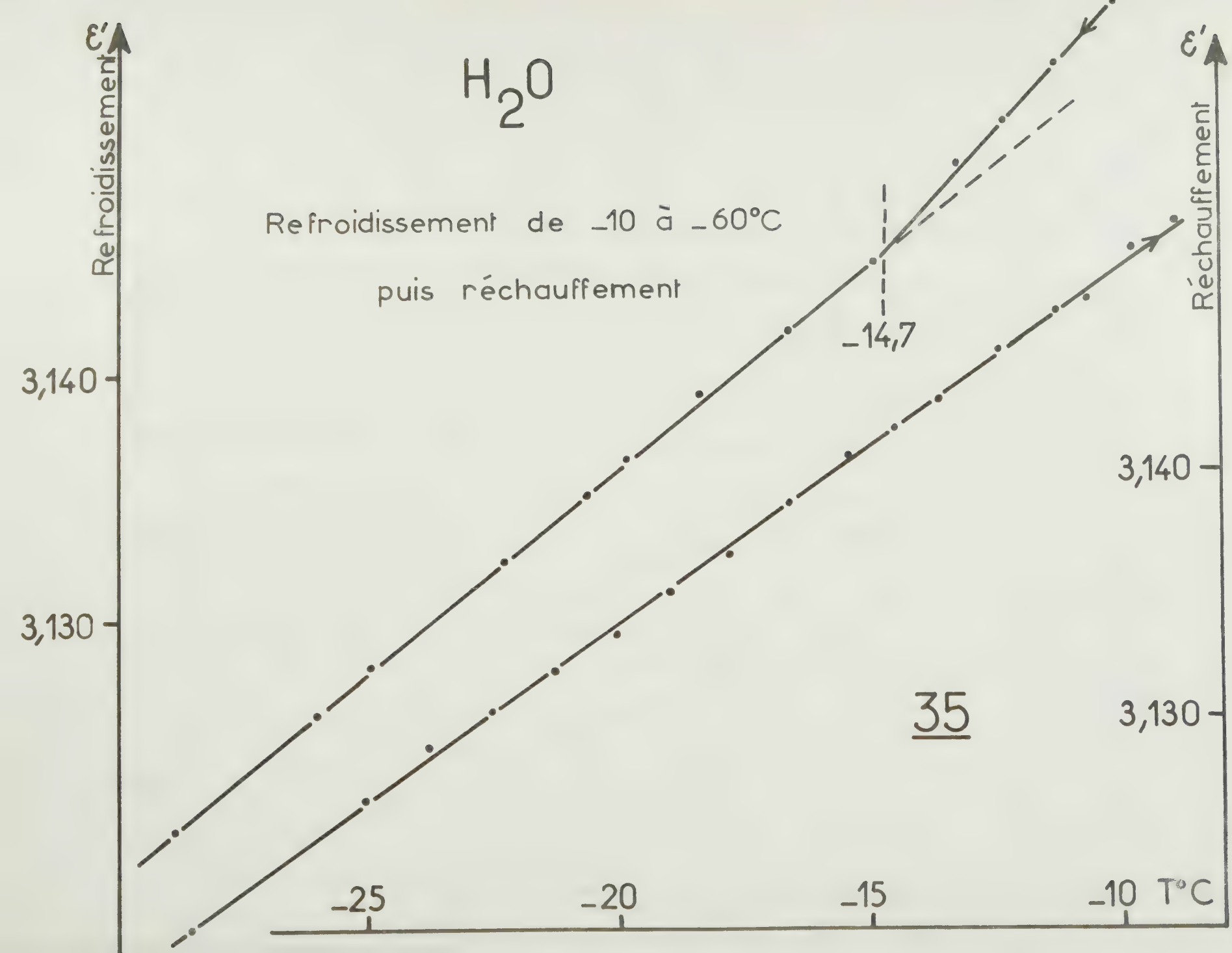
T°C ↗	ε'
-27,5	3,1438
-26,4	3,1455
-25,1	3,1470
-24,0	3,1486
-23,0	3,1497
-21,5	3,1518
-19,8	3,1544
-18,8	3,1561
-16,8	3,1592
-15,8	3,1603
-15,1	3,1614
-13,6	3,1639
-12,7	3,1656
-11,2	3,1688
-10,4	3,1699
- 8,8	3,1734

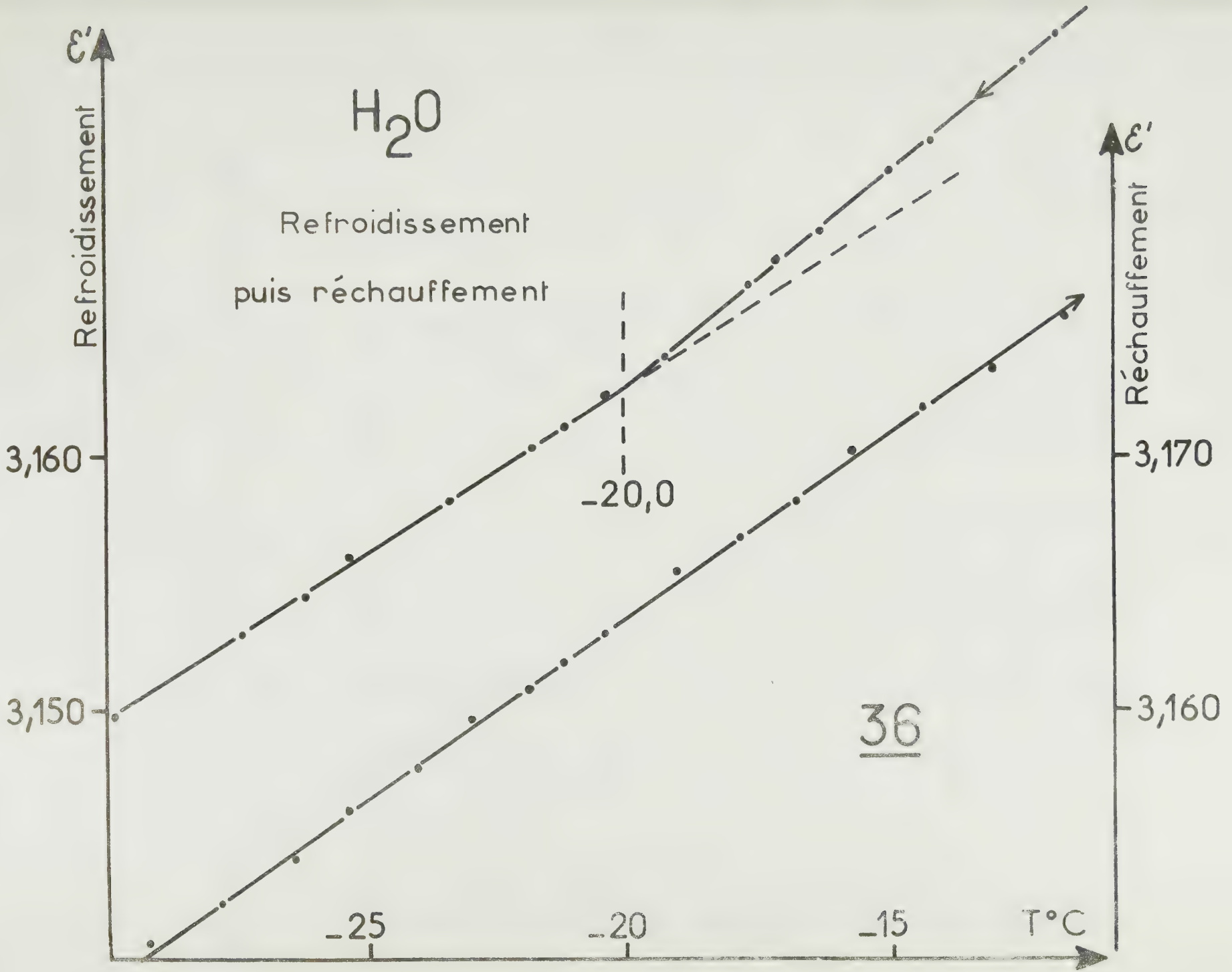
34

T°C ↘	ε'
- 9,3	3,0900
-10,6	3,0875
-10,9	3,0867
-12,0	3,0846
-13,7	3,0813
-14,7	3,0797
-15,0	3,0789
-16,2	3,0766
-16,8	3,0758
-17,5	3,0743
-18,5	3,0727
-19,9	3,0708
-20,6	3,0698
-22,0	3,0682
-22,7	3,0670
-24,2	3,0655
-27,2	3,0612
-28,0	3,0604
-29,0	3,0594

34

T°C ↗	ε'
-29,7	3,0567
-28,6	3,0576
-27,2	3,0584
-25,4	3,0600
-24,5	3,0608
-23,0	3,0618
-21,5	3,0629
-20,1	3,0643
-18,7	3,0670
-18,0	3,0680
-17,1	3,0700
-15,4	3,0725
-13,1	3,0766
-11,2	3,0803
-10,1	3,0820


H_2O
Refroidissement de −10 à −60°C
puis réchauffement
−14,7
ε'
Refroidissement
Réchauffement
3,140
3,130
35
−25
−20
−15
−10 T°C


ε'
Refroidissement
H_2O
Refroidissement
puis réchauffement
3,160
3,150
-20,0
ε'
Réchauffement
3,170
3,160
36
-25
-20
-15
T°C

35

T°C ↘	ε'
-10,0	3,1554
-11,2	3,1529
-12,2	3,1505
-13,2	3,1487
-14,9	3,1445
-16,6	3,1417
-18,4	3,1392
-19,9	3,1365
-20,7	3,1350
-22,3	3,1323
-25,0	3,1280
-26,1	3,1260
-28,9	3,1215

35

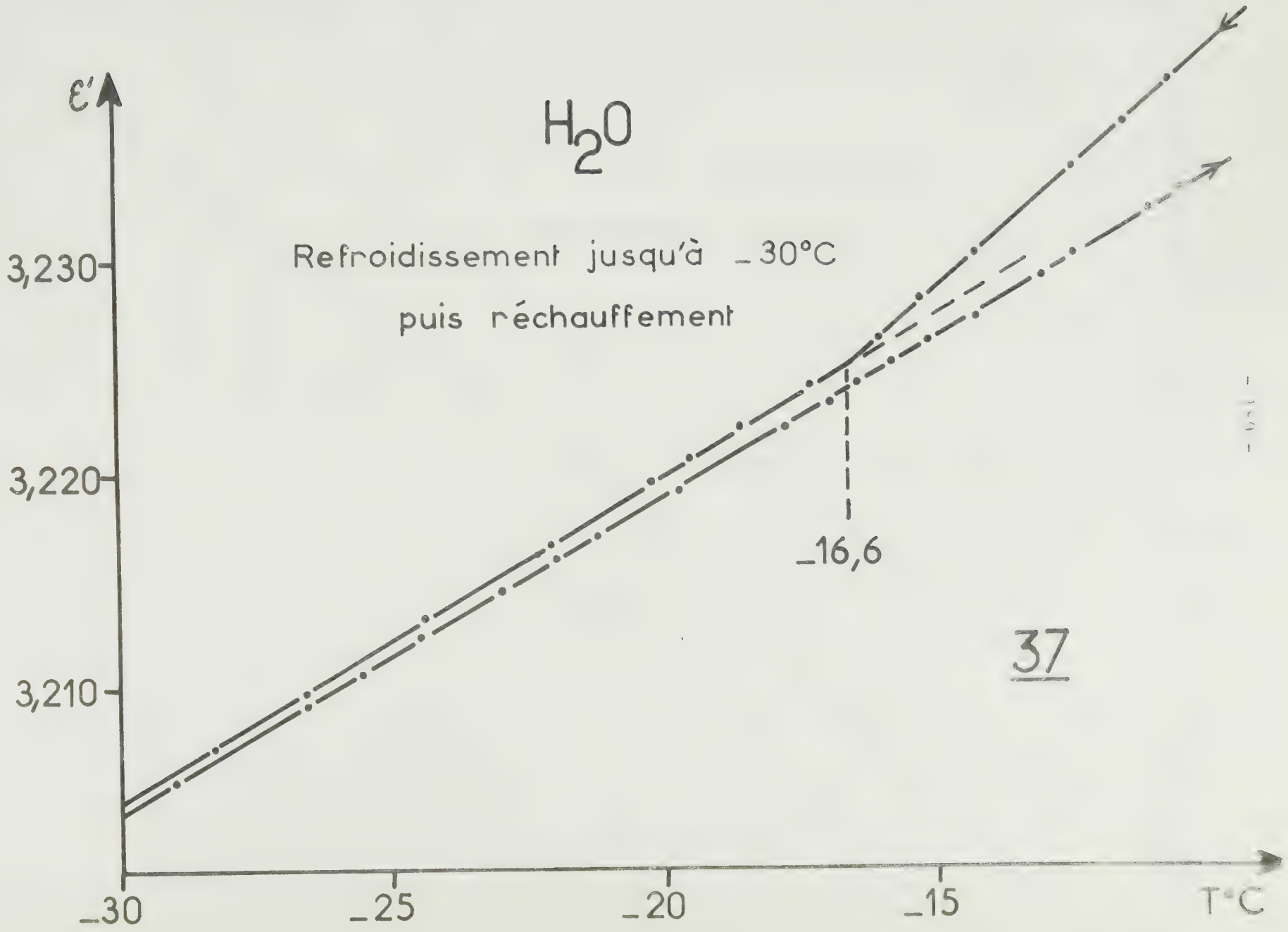
T°C ↗	ε'
-28,6	3,1215
-25,1	3,1266
-23,8	3,1287
-22,6	3,1302
-21,3	3,1318
-20,1	3,1332
-19,0	3,1350
-17,8	3,1365
-16,6	3,1386
-15,4	3,1407
-14,5	3,1417
-13,6	3,1428
-12,4	3,1449
-11,2	3,1466
-10,6	3,1470
- 9,7	3,1491
- 8,8	3,1502

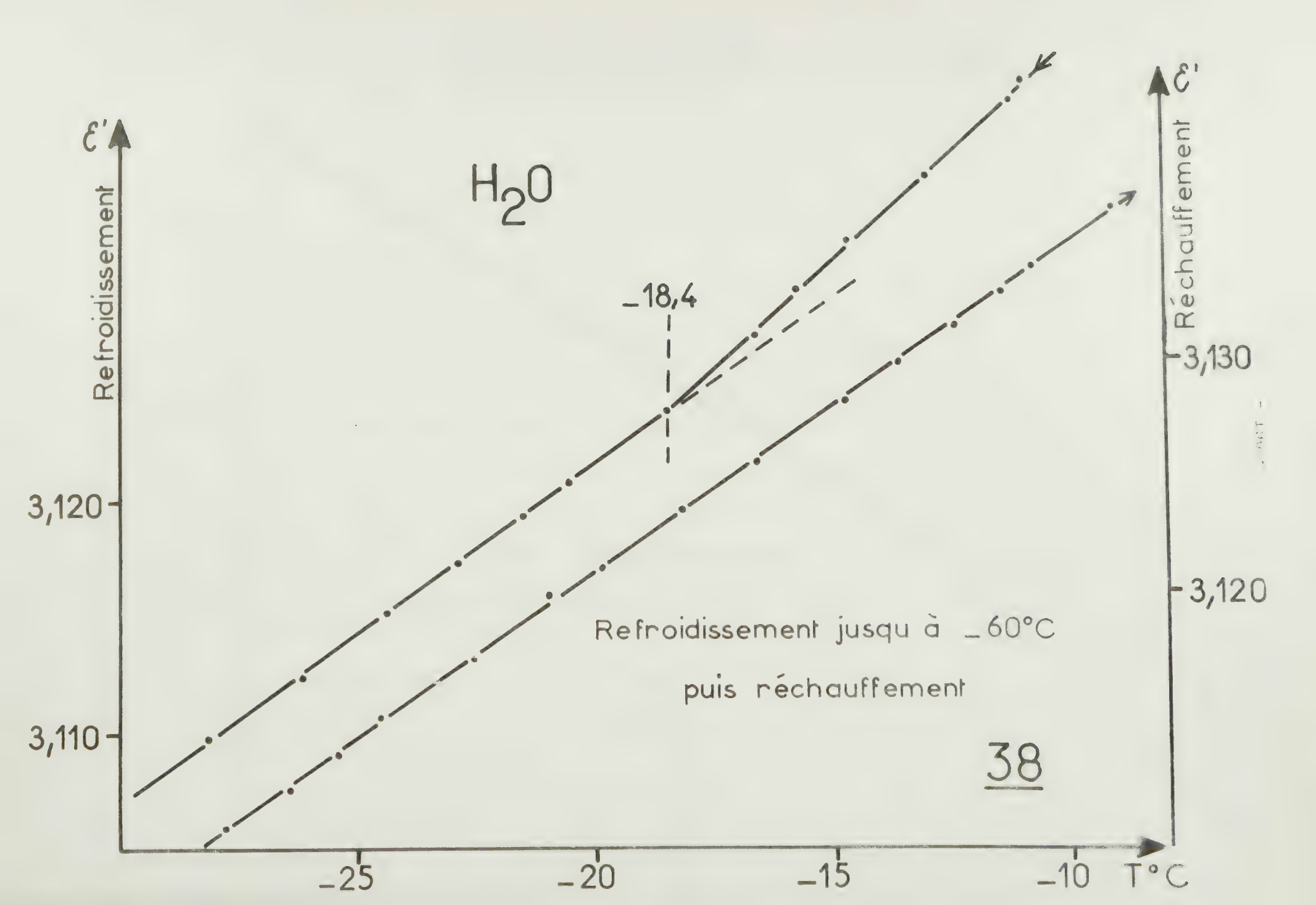
36

T°C ↘	ε'
-11,6	3,1767
-12,3	3,1756
-14,0	3,1724
-14,9	3,1714
-16,2	3,1688
-17,1	3,1678
-17,6	3,1667
-19,2	3,1639
-20,4	3,1624
-21,2	3,1612
-21,8	3,1603
-23,4	3,1582
-25,4	3,1561
-26,2	3,1544
-27,4	3,1529
-29,9	3,1497

36

T°C ↗	ε'
-29,3	3,1508
-27,8	3,1523
-26,4	3,1540
-25,4	3,1561
-24,0	3,1576
-23,0	3,1597
-21,9	3,1607
-21,2	3,1618
-20,4	3,1630
-19,0	3,1656
-17,7	3,1667
-16,6	3,1682
-15,6	3,1703
-14,2	3,1720
-12,8	3,1735
-11,1	3,1756


ε'
H2O
Refroidissement jusqu'à _30°C
puis réchauffement
3,230
3,220
3,210
_16,6
37
_30
_25
_20
_15
T°C


H_2O
ε'
Refroidissement
Réchauffement
ε'
−18,4
3,130
3,120
3,120
3,110
Refroidissement jusqu à −60°C
puis réchauffement
38
−25
−20
−15
−10
T°C

37

T°C ↘	ε'
-10,6	3,2380
-11,4	3,2360
-12,4	3,2340
-14,2	3,2300
-15,2	3,2280
-16,0	3,2260
-17,3	3,2240
-18,6	3,2220
-19,5	3,2205
-20,2	3,2195
-22,1	3,2165
-24,4	3,2130
-26,6	3,2095
-28,3	3,2070

37

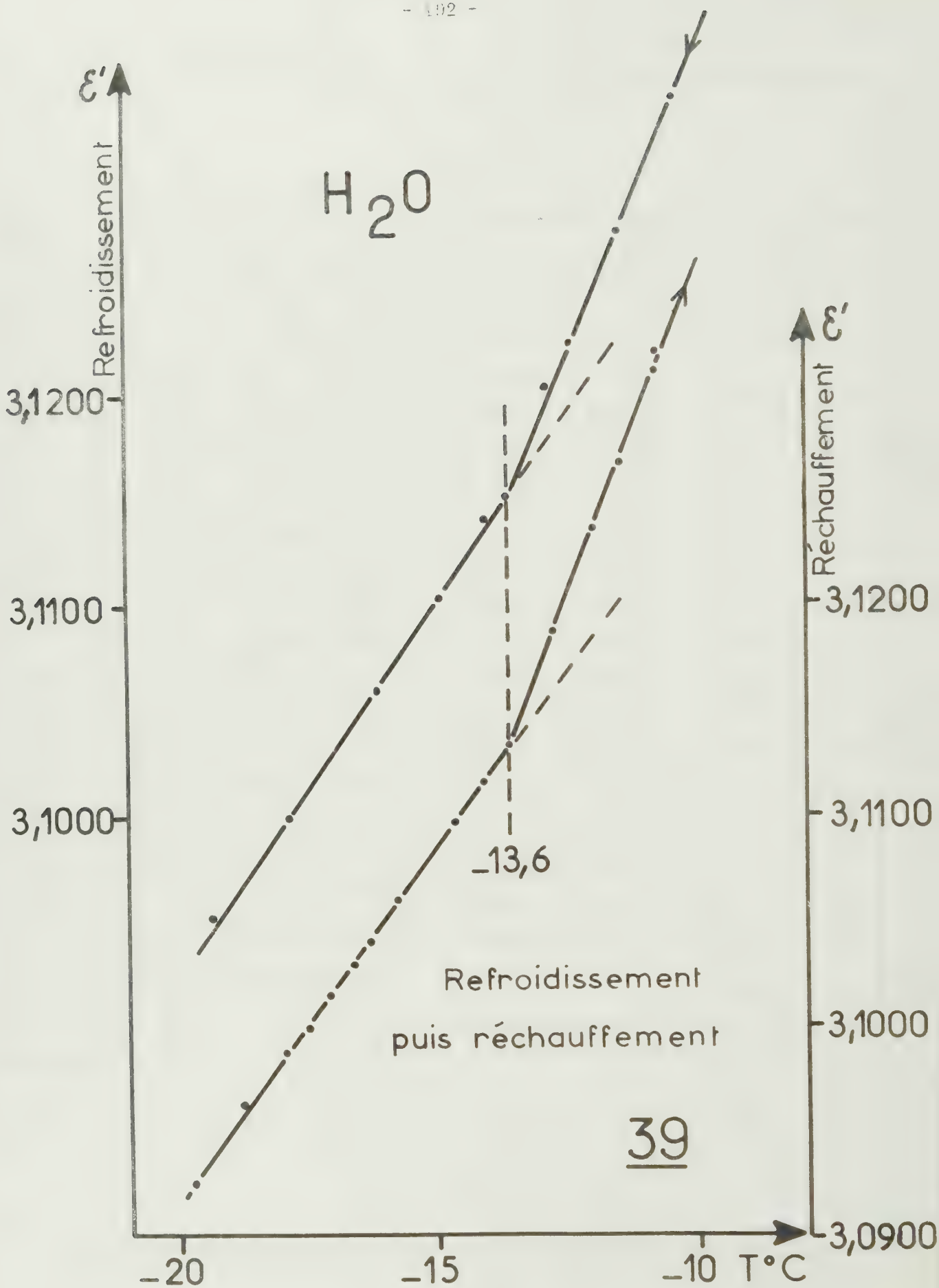
T°C ↗	ε'
-29,0	3,2055
-26,6	3,2090
-25,6	3,2105
-24,5	3,2122
-23,0	3,2145
-22,0	3,2160
-21,2	3,2170
-19,7	3,2190
-17,7	3,2220
-16,9	3,2230
-16,4	3,2240
-15,8	3,2250
-15,1	3,2260
-14,2	3,2270
-13,0	3,2290
-12,4	3,2300
-11,0	3,2320
-10,4	3,2330

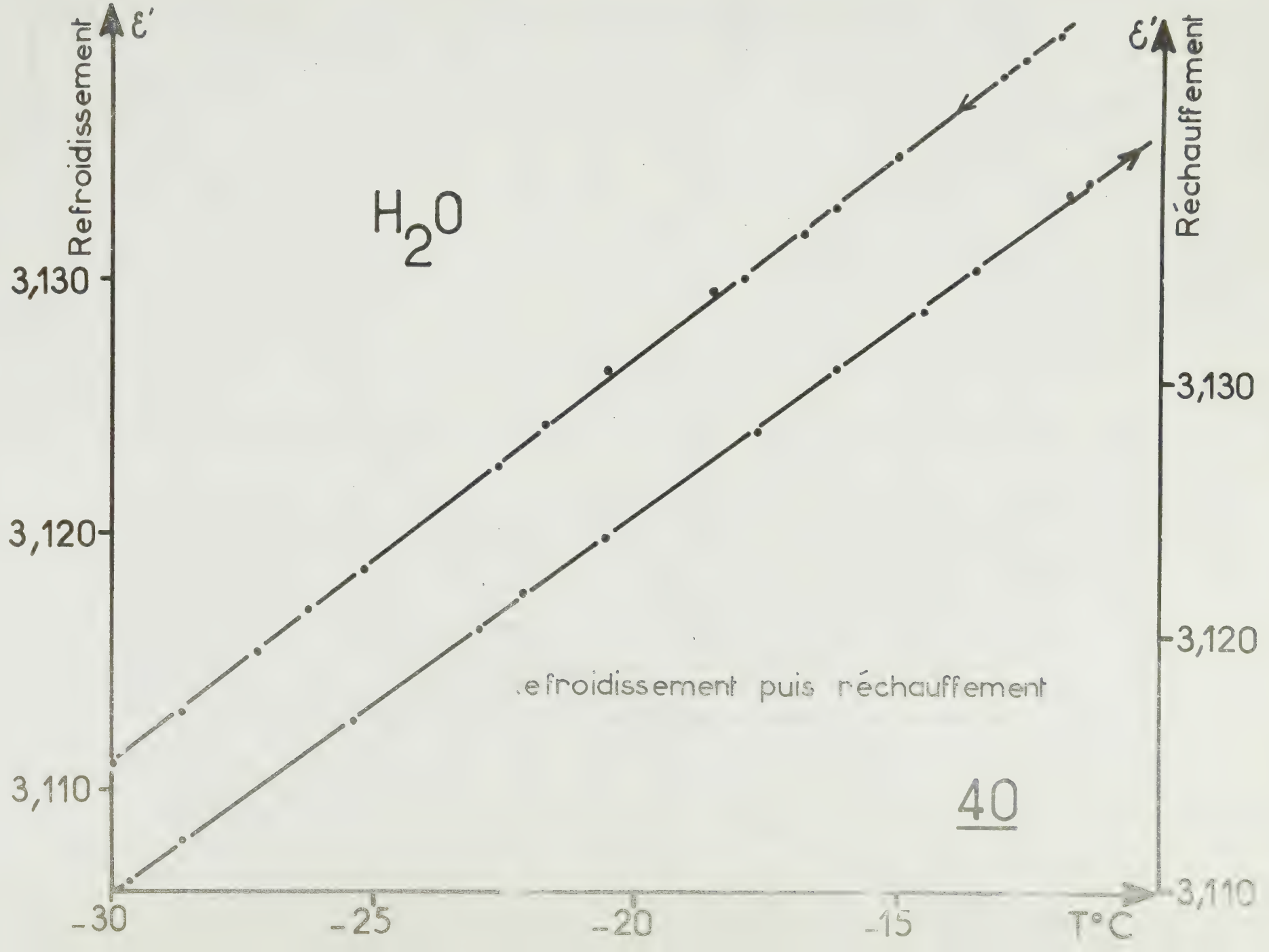
38

T°C ↘	ε'
-10,9	3,1381
-11,2	3,1371
-13,0	3,1339
-14,7	3,1312
-15,8	3,1291
-16,6	3,1270
-18,5	3,1239
-20,6	3,1208
-21,5	3,1193
-22,9	3,1172
-24,4	3,1151
-26,2	3,1124
-28,2	3,1099

38

T°C ↗	ε'
-27,8	3,1100
-26,4	3,1116
-25,4	3,1130
-24,5	3,1147
-22,5	3,1172
-21,0	3,1198
-19,9	3,1210
-18,2	3,1235
-16,6	3,1256
-14,7	3,1282
-13,6	3,1297
-12,4	3,1314
-11,4	3,1329
-10,8	3,1340
- 9,0	3,1367


ε'
Refroidissement
H2O
3,1200
3,1100
3,1000
-13,6
Refroidissement
puis réchauffement
39
ε'
Réchauffement
3,1200
3,1100
3,1000
3,0900
-20
-15
-10
T°C


ε'
Refroidissement
H_2O
3,130
3,120
3,110
-30
-25
-20
-15
T°C
ε'
Réchauffement
3,130
3,120
3,110
efroidissement puis réchauffement
40

39

T°C ↘	ε'
-10, 1	3, 1337
-11, 4	3, 1275
-12, 4	3, 1222
-12, 8	3, 1202
-13, 6	3, 1150
-14, 0	3, 1140
-14, 9	3, 1102
-16, 1	3, 1060
-17, 9	3, 1000
-19, 4	3, 0950

39

T°C ↗	ε'
-19, 8	3, 0925
-18, 8	3, 0962
-18, 0	3, 0987
-17, 5	3, 1000
-17, 1	3, 1015
-16, 6	3, 1030
-16, 3	3, 1040
-15, 8	3, 1060
-14, 7	3, 1097
-14, 1	3, 1115
-13, 6	3, 1145
-12, 7	3, 1187
-11, 9	3, 1237
-11, 4	3, 1265
-10, 7	3, 1217

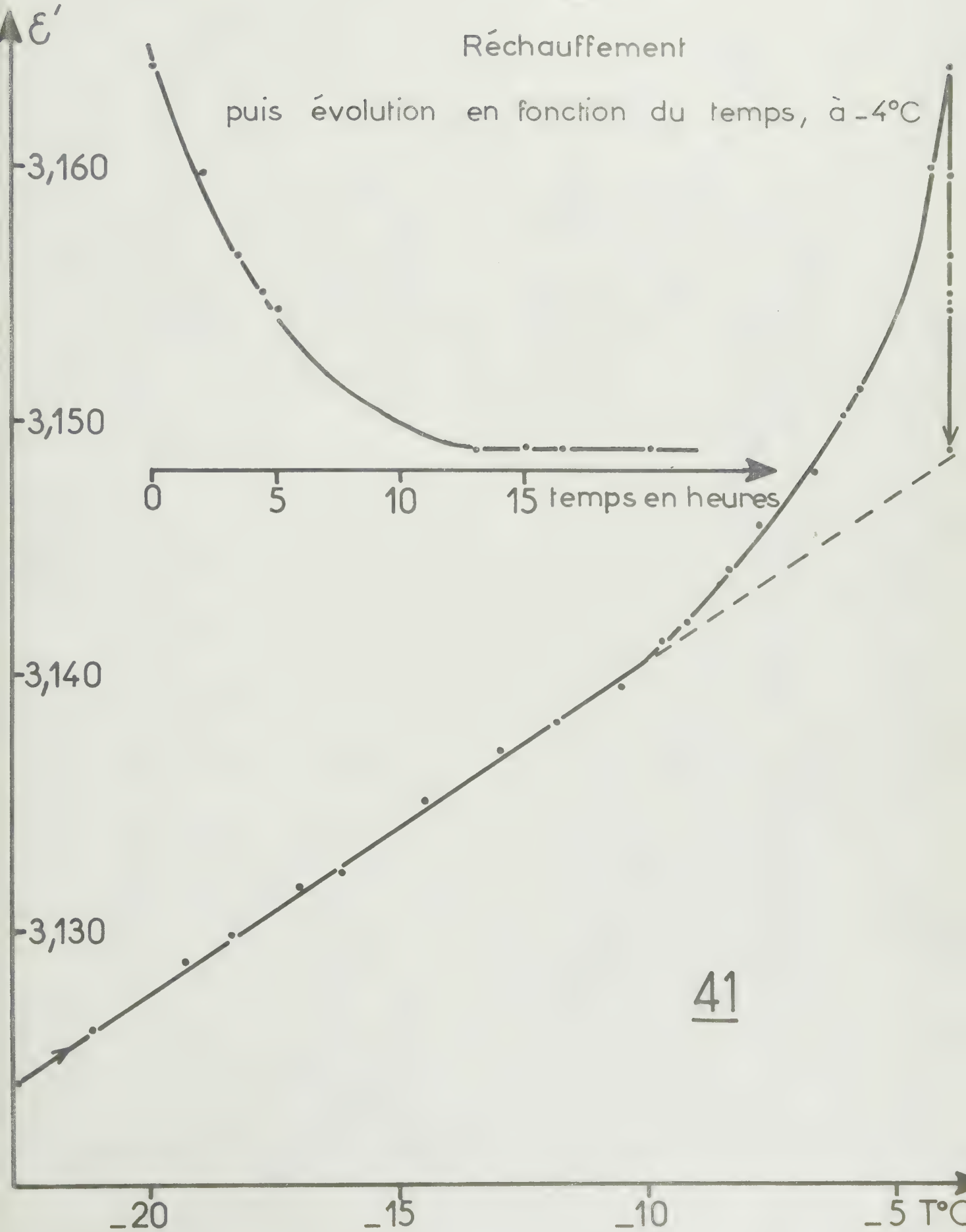
40

T°C ↘	ε'
-11, 9	3, 1396
-12, 6	3, 1386
-13, 0	3, 1381
-15, 0	3, 1350
-16, 2	3, 1329
-16, 8	3, 1318
-18, 0	3, 1302
-18, 6	3, 1297
-20, 6	3, 1266
-21, 8	3, 1245
-22, 7	3, 1228
-25, 2	3, 1187
-26, 3	3, 1172
-27, 3	3, 1155
-28, 7	3, 1130
-30, 0	3, 1110

40

T°C ↗	ε'
-29, 7	3, 1105
-28, 7	3, 1120
-25, 4	3, 1166
-23, 0	3, 1203
-22, 2	3, 1218
-20, 6	3, 1239
-17, 7	3, 1284
-16, 2	3, 1306
-14, 5	3, 1329
-13, 8	3, 1344
-11, 8	3, 1375
-11, 1	3, 1378

H_2O


ε'
Réchauffement
puis évolution en fonction du temps, à -4°C
3,160
3,150
3,140
3,130
0
5
10
15 temps en heures
-20
-15
-10
-5 T°C

41

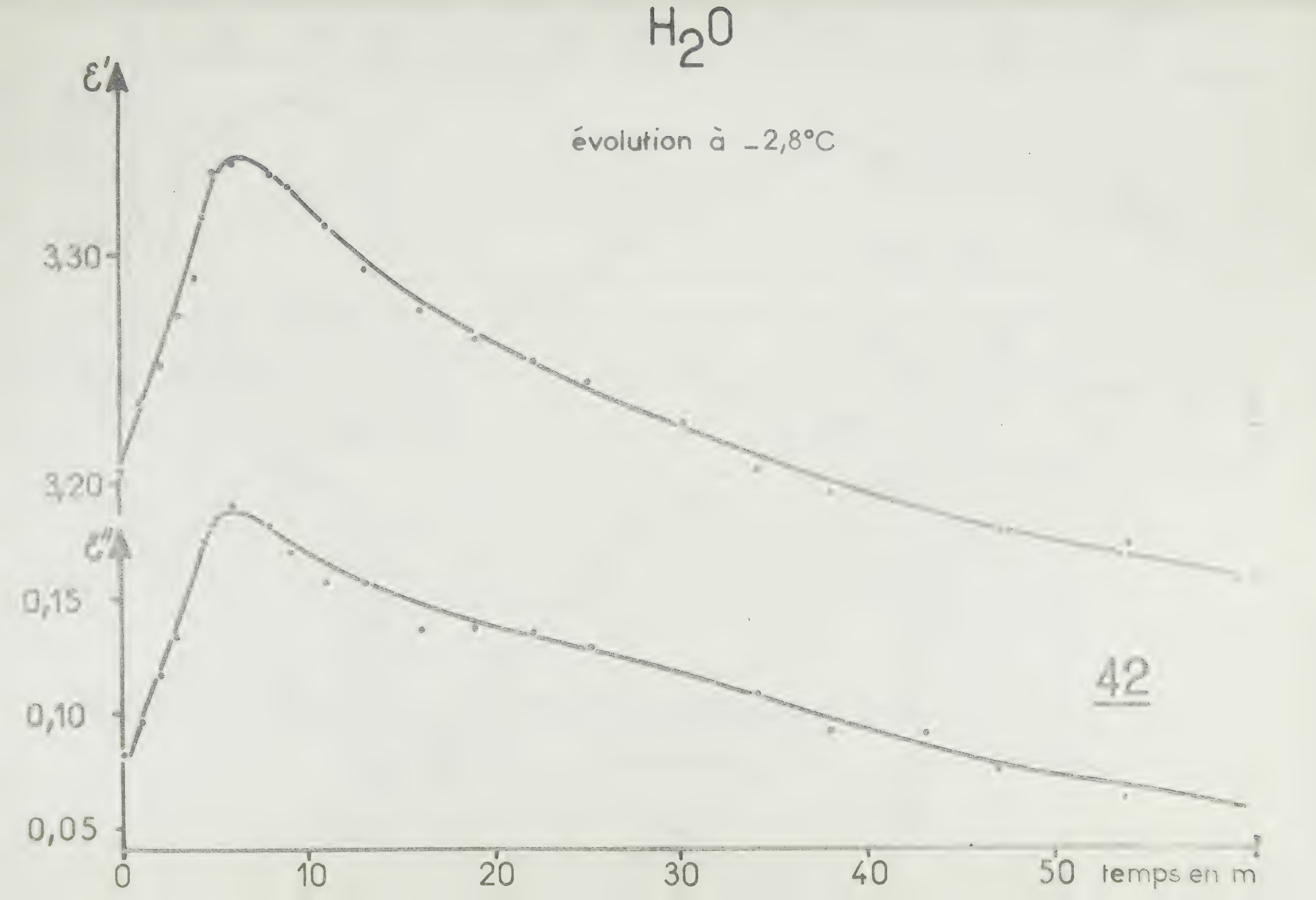
41

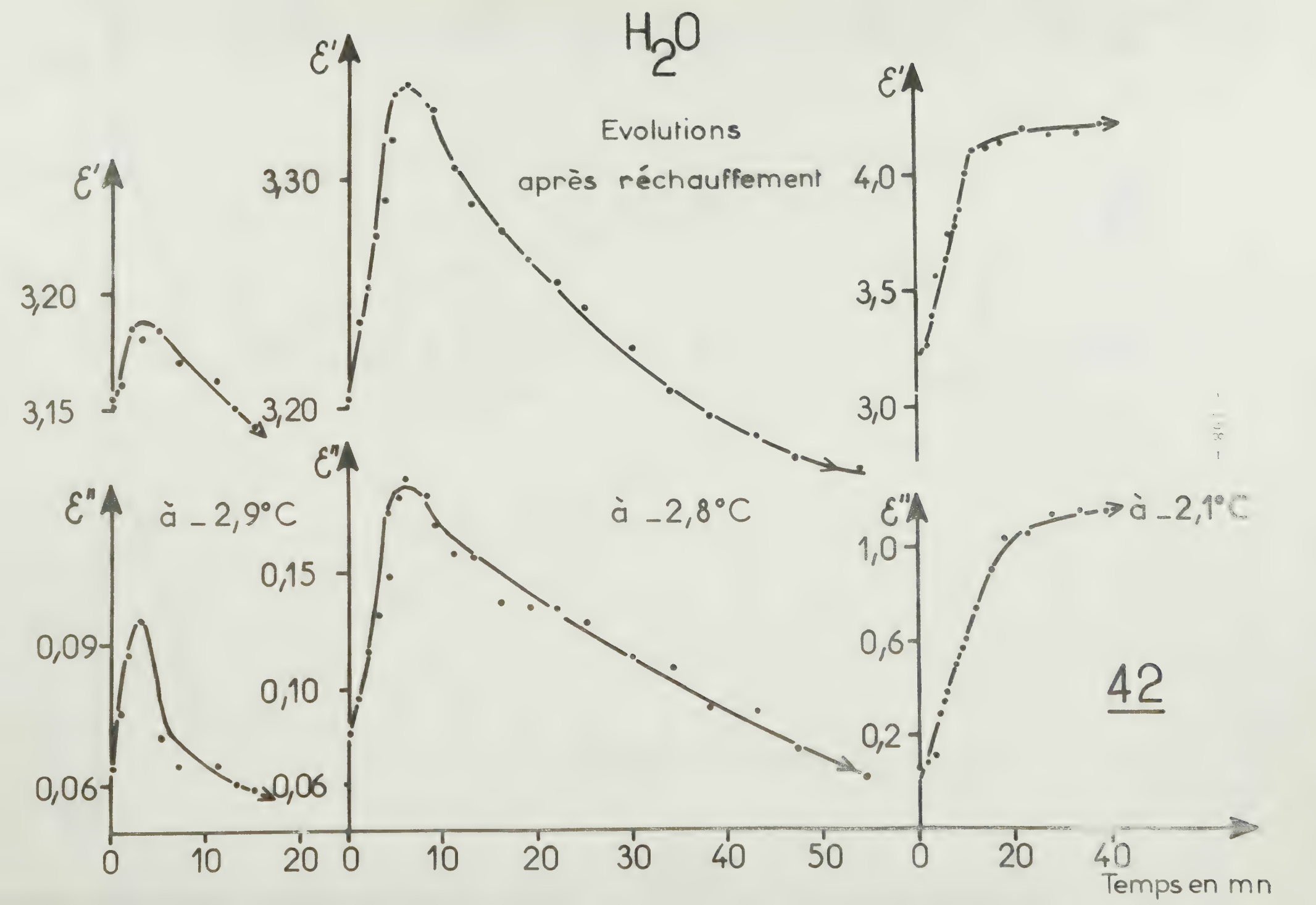
T°C	ε'
-22,7	3,1240
-21,2	3,1260
-19,3	3,1287
-18,4	3,1297
-17,0	3,1316
-16,2	3,1323
-14,5	3,1350
-13,0	3,1370
-11,9	3,1381
-10,6	3,1396
- 9,8	3,1413
- 9,3	3,1420
- 8,4	3,1442
- 7,8	3,1459
- 6,7	3,1480
- 6,1	3,1502
- 5,8	3,1512
- 4,4	3,1560
- 4,0	3,1639

41

T = -4 C	
Temps en heures	ε'
0	3,1639
2	3,1597
3,5	3,1565
4,5	3,1550
5	3,1544
13	3,1489
15	3,1489
16,5	3,1489
20	3,1489

H_2O


ε'
évolution à −2,8°C
3,30
3,20
ε''
0,15
0,10
0,05
42
0
10
20
30
40
50
temps en m


H_2O
Evolutions
après réchauffement
ε'
3,20
3,15
3,30
3,20
4,0
3,5
3,0
ε"
à −2,9°C
à −2,8°C
à −2,1°C
0,09
0,06
0,15
0,10
0,06
1,0
0,6
0,2
0
10
20
30
40
50
Temps en mn
42

42

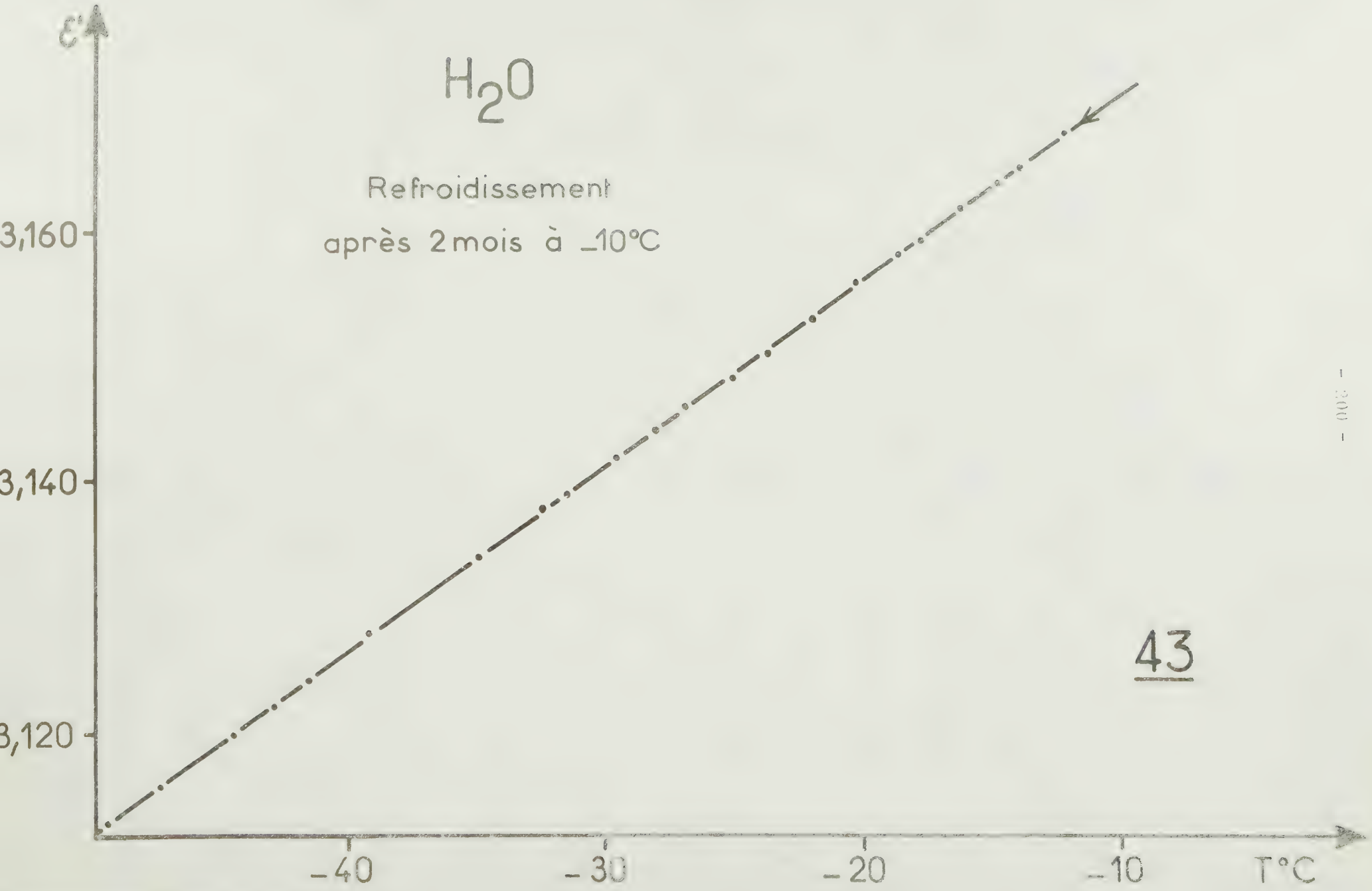
T -2,9°C		
Temps en minutes	ε'	ε''
0	3,154	0,064
1	3,160	0,075
2	3,184	0,087
3	3,180	0,095
5	3,184	0,070
7	3,170	0,064
11	3,162	0,064
13	3,160	0,060
15	3,142	0,059

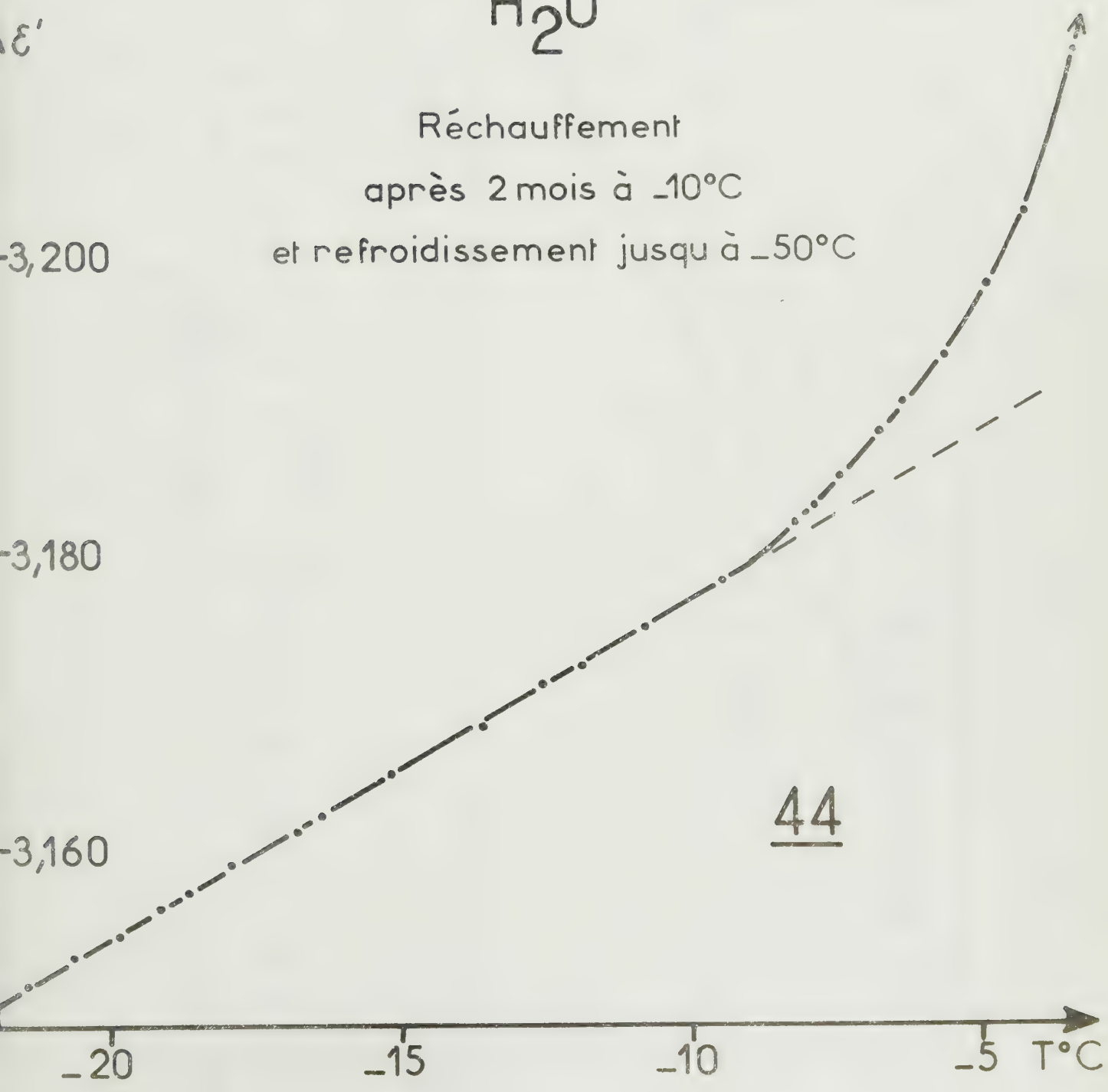
42

T = -2,8°C		
Temps en minutes	ε'	ε''
0	3,204	0,082
1	3,236	0,096
2	3,252	0,116
3	3,274	0,132
4	3,290	0,148
4,5	3,316	0,175
5	3,336	0,182
6	3,340	0,190
8	3,334	0,182
9	3,330	0,170
11	3,312	0,157
13	3,294	0,156
16	3,276	0,136
19	3,264	0,138
22	3,254	0,134
25	3,244	0,128
30	3,226	0,114
34	3,206	0,108
38	3,196	0,092
43	3,188	0,090
47	3,178	0,075
54	3,174	0,062
60	3,158	0,060

42

T -2,1°		
Temps en minutes		''
0	3,290	[illegible]
2	3,380	0,070
3	3,350	0,100
4	3,560	0,280
5	3,620	0,340
6	3,740	0,380
8	3,780	0,500
9	3,840	0,560
10	4,000	0,600
12	4,100	0,700
15	4,120	0,900
18	4,110	1,050
23	4,200	1,060


ε'
H_2O
Refroidissement
après 2 mois à –10°C
3,160
3,140
3,120
– 40
– 30
– 20
– 10
T°C
43

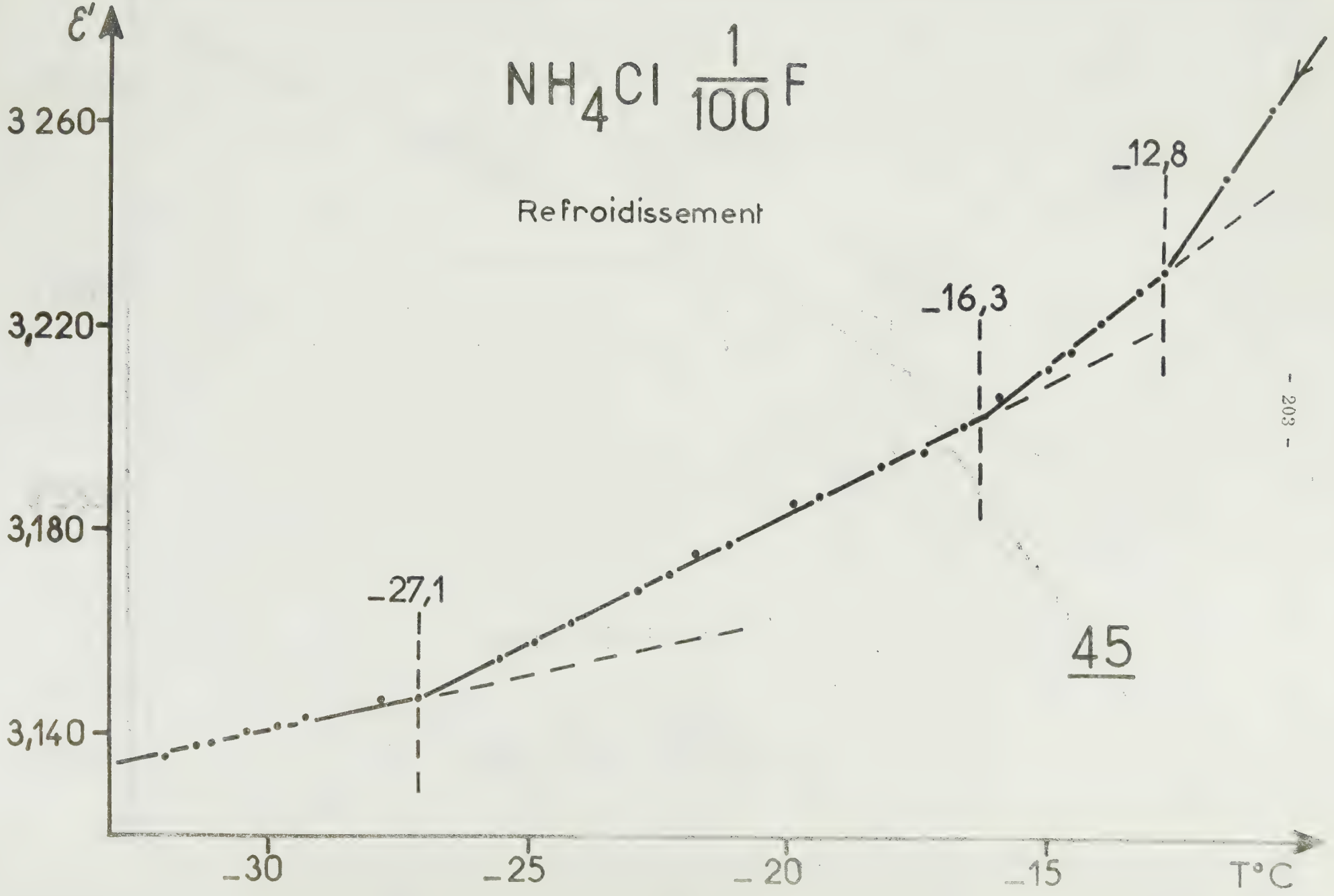

H2O
Δε'
Réchauffement
après 2 mois à _10°C
et refroidissement jusqu à _50°C
-3,200
-3,180
-3,160
44
_20
_15
_10
_5
T°C

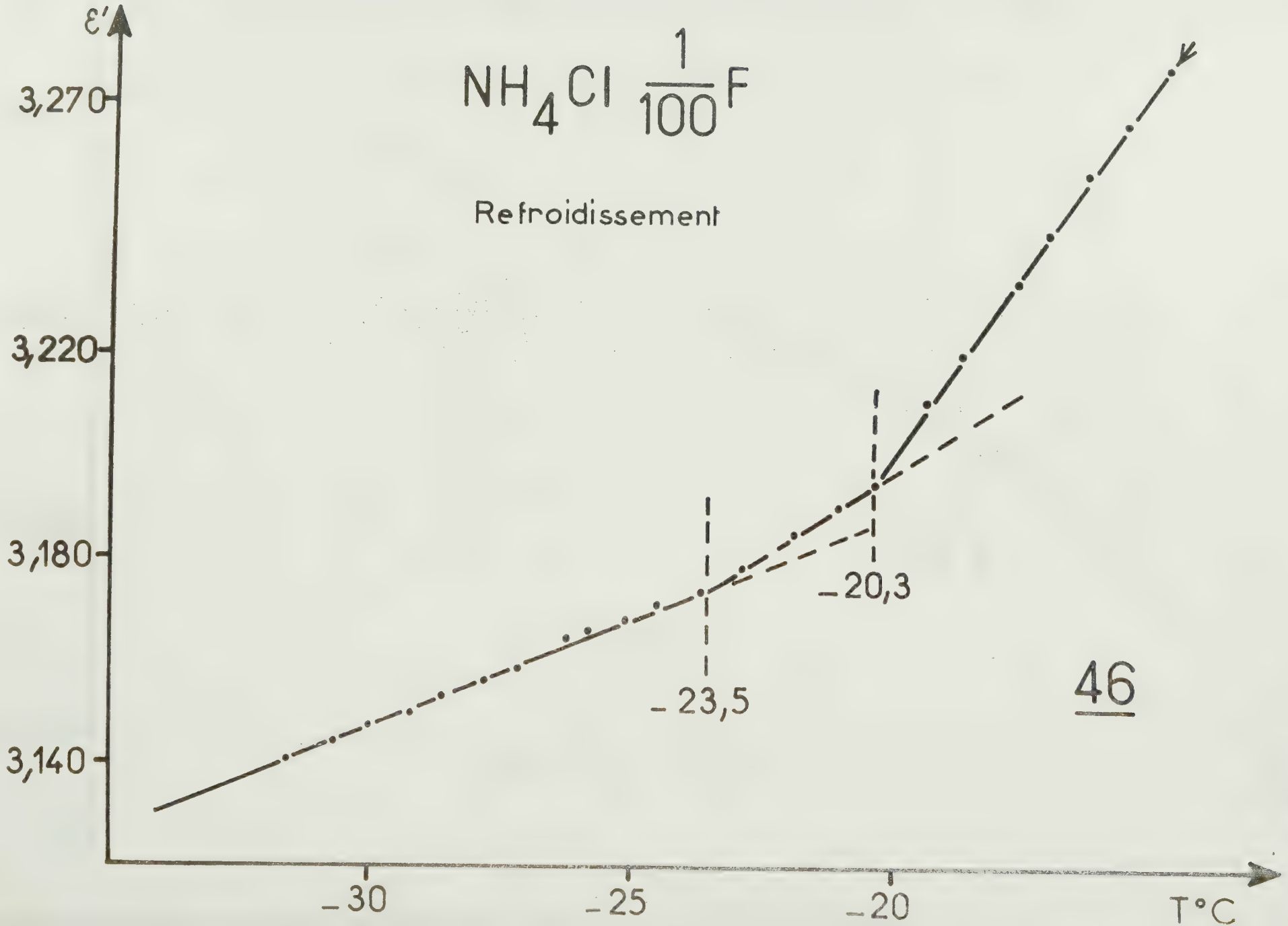
43

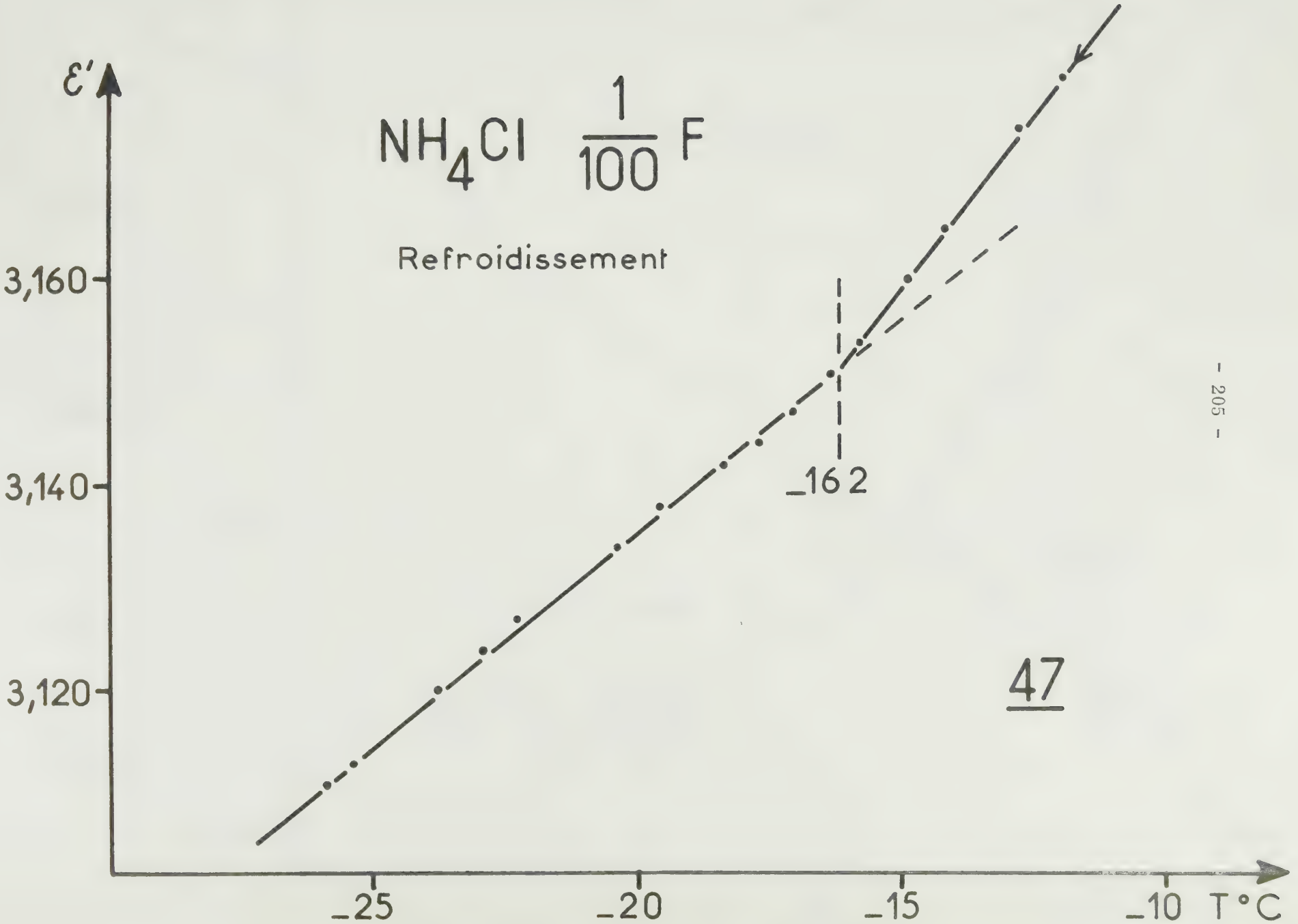
T°C ↘	ε'
-12,0	3,168
-13,7	3,165
-14,6	3,164
-16,0	3,162
-17,6	3,159
-18,5	3,158
-20,2	3,156
-21,8	3,153
-23,7	3,150
-25,0	3,148
-27,0	3,146
-28,2	3,144
-29,5	3,142
-31,6	3,139
-32,5	3,138
-35,0	3,134
-39,3	3,128
-41,7	3,124
-43,0	3,122
-44,7	3,120
-47,5	3,116
-49,5	3,113

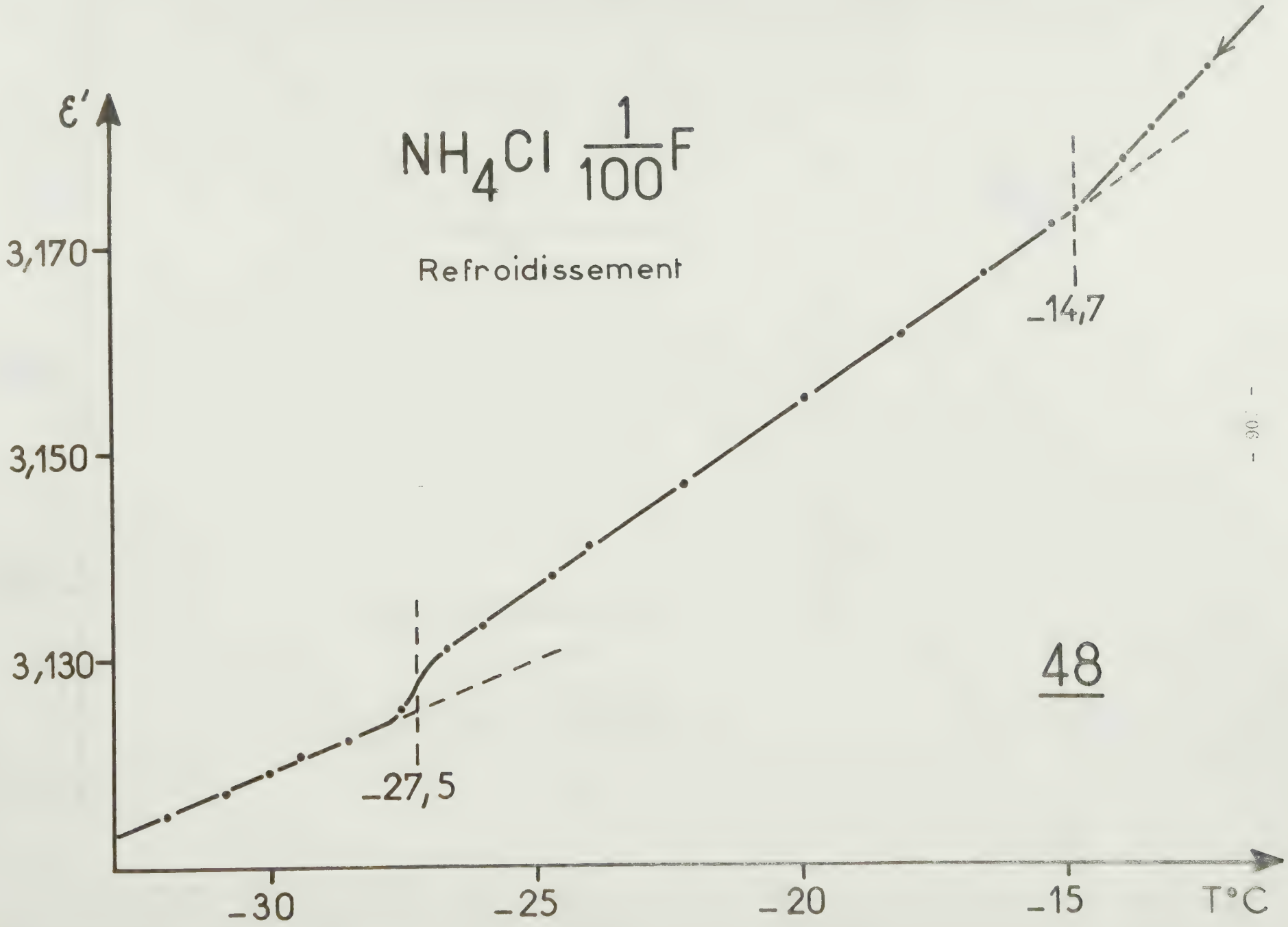
44

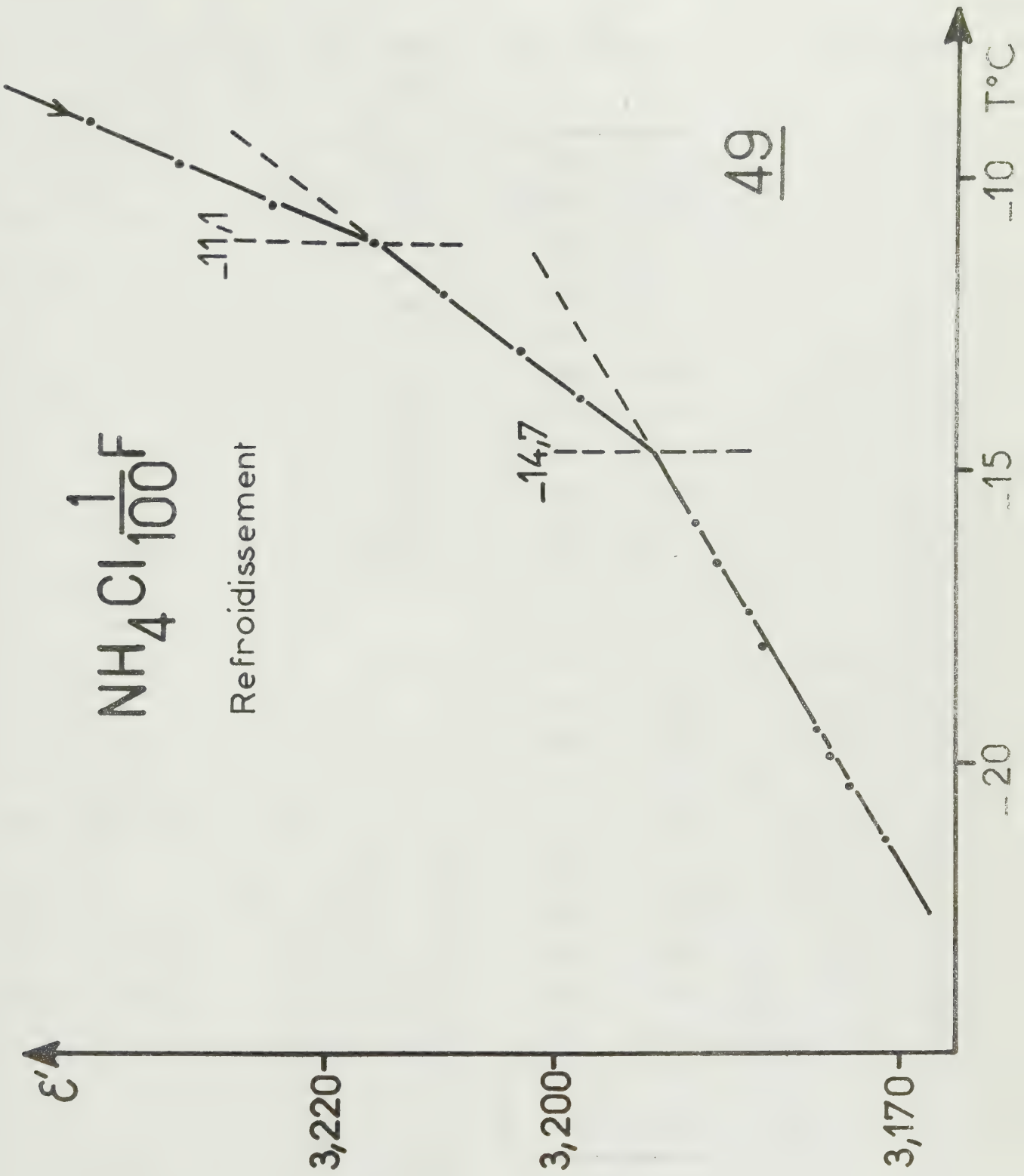
T°C ↗	ε'
-21,5	3,151
-20,7	3,153
-19,9	3,154
-19,2	3,156
-18,7	3,157
-18,0	3,159
-16,8	3,161
-16,4	3,162
-15,2	3,165
-13,6	3,168
-12,6	3,171
-11,9	3,172
-10,8	3,175
- 9,5	3,178
- 8,2	3,182
- 7,9	3,183
- 7,5	3,185
- 6,8	3,188
- 6,4	3,190
- 5,6	3,193
- 4,9	3,198
- 4,2	3,203
- 3,4	3,214


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}$ F
Refroidissement
3 260
3,220
3,180
3,140
-27,1
-16,3
-12,8
45
-30
-25
-20
-15
T°C


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}F$
Refroidissement
3,270
3,220
3,180
3,140
-30
-25
-20
T°C
-23,5
-20,3
46


ε'
NH4Cl 1/100 F
Refroidissement
3,160
3,140
3,120
-16 2
47
-25
-20
-15
-10 T°C


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}F$
Refroidissement
3,170
3,150
3,130
-14,7
-27,5
48
-30
-25
-20
-15
T°C


ε'
3,220
3,200
3,170
NH4Cl 1/100 F
Refroidissement
-11,1
-14,7
49
-20
-15
-10
T°C

45

T°C ↘	ε'
-10,8	3,264
-11,6	3,250
-12,8	3,232
-13,2	3,228
-14,0	3,220
-14,5	3,216
-15,0	3,212
-15,9	3,207
-16,6	3,201
-17,4	3,196
-18,2	3,193
-19,4	3,187
-19,9	3,186
-21,2	3,178
-21,8	3,176
-22,3	3,172
-22,9	3,169
-24,2	3,162
-24,9	3,158
-25,6	3,155
-27,1	3,147
-27,8	3,147
-29,3	3,143
-29,8	3,142
-30,4	3,141
-31,1	3,138
-31,4	3,138
-32,0	3,135

46

T°C ↘	ε'
-14,6	3,277
-15,4	3,266
-16,2	3,256
-16,9	3,244
-17,5	3,234
-18,6	3,220
-19,3	3,210
-20,3	3,195
-21,0	3,190
-21,9	3,185
-22,3	3,181
-22,8	3,178
-23,6	3,173
-24,5	3,171
-25,1	3,168
-25,8	3,166
-26,2	3,164
-27,2	3,158
-27,8	3,156
-28,6	3,153
-29,2	3,149
-30,0	3,147
-30,7	3,144
-31,6	3,141

47

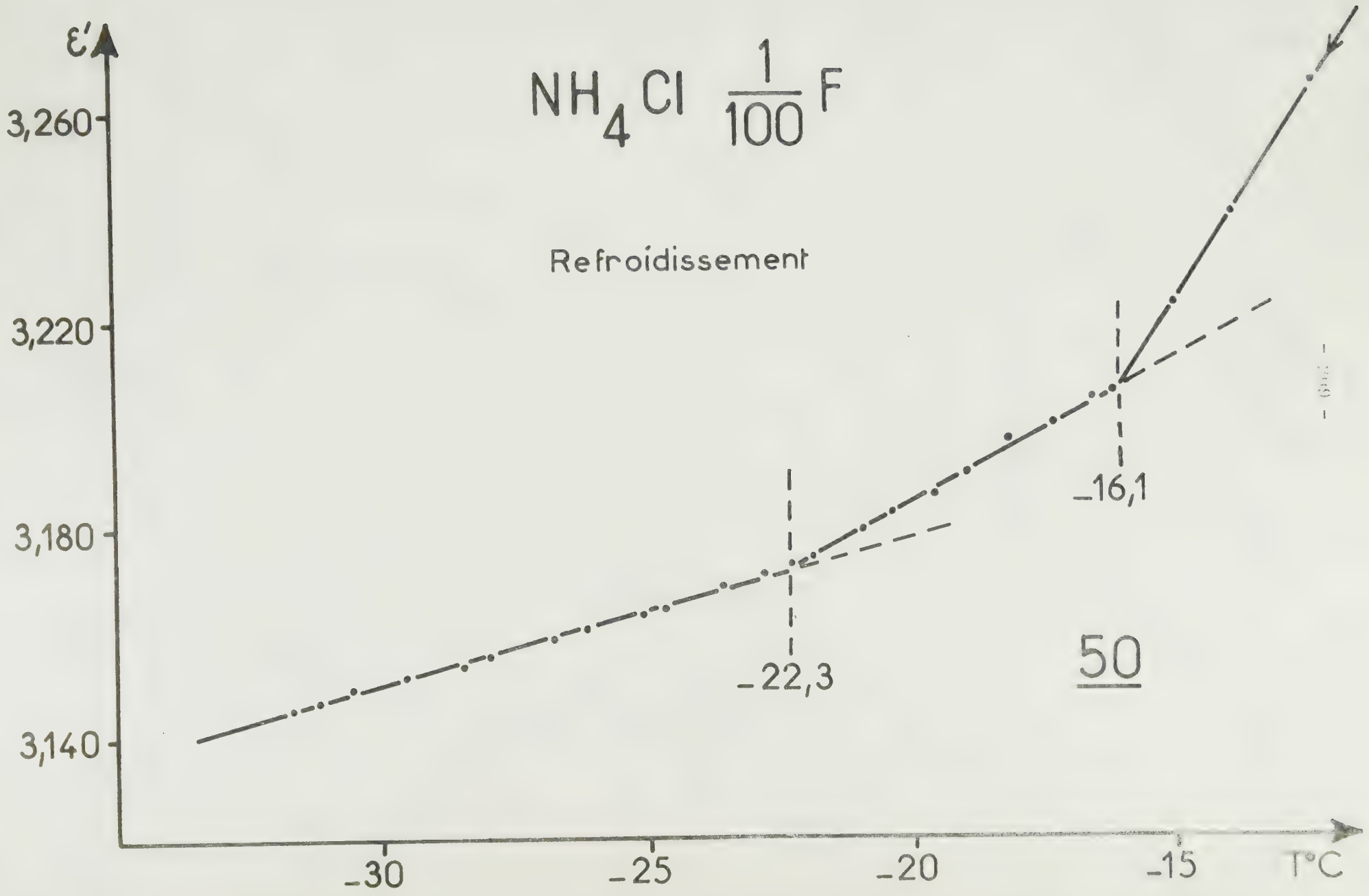
T°C ↘	ε'
-12,0	3,180
-12,8	3,175
-14,2	3,165
-14,9	3,160
-15,8	3,154
-16,4	3,151
-17,1	3,147
-18,4	3,142
-19,6	3,138
-20,4	3,134
-22,3	3,127
-22,9	3,124
-23,8	3,120
-25,4	3,113
-25,9	3,111

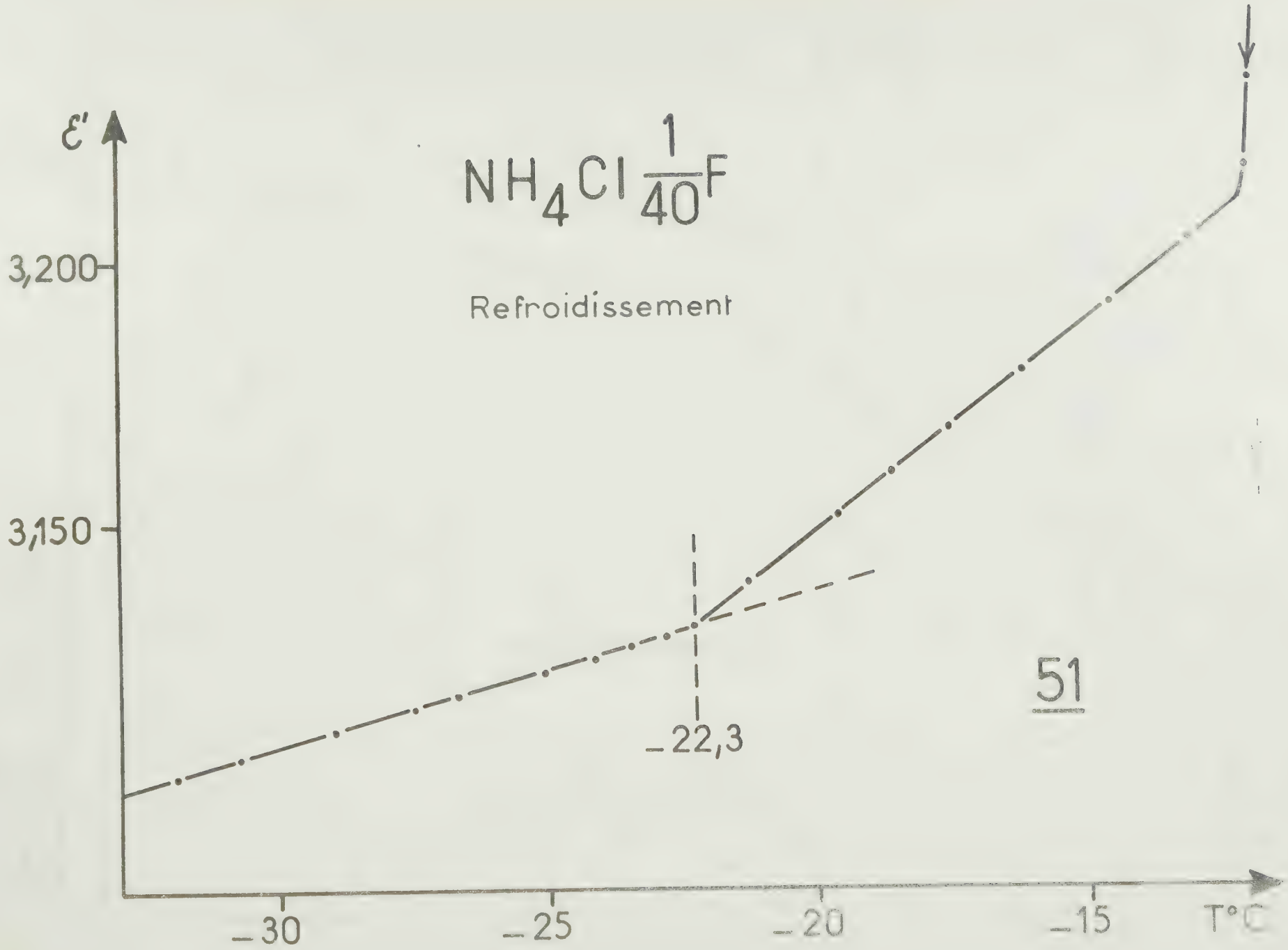
48

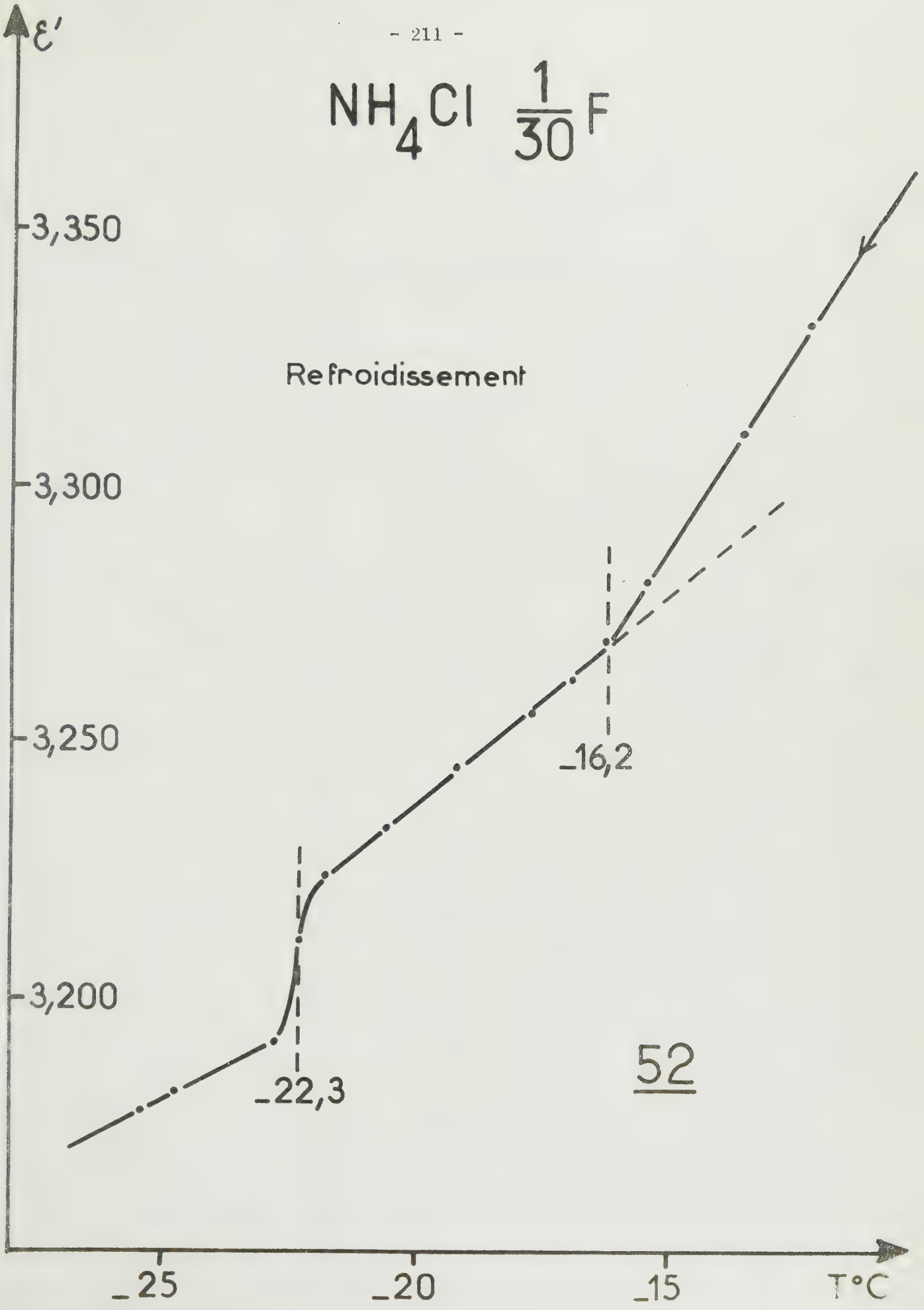
T°C ↘	ε'
-12,1	3,1870
-12,6	3,1840
-13,2	3,1810
-13,8	3,1780
-14,7	3,1730
-15,2	3,1720
-16,5	3,1670
-18,0	3,1610
-19,9	3,1550
-22,2	3,1470
-24,0	3,1410
-24,7	3,1380
-26,0	3,1330
-26,7	3,1310
-27,6	3,1250
-28,6	3,1220
-29,5	3,1210
-30,1	3,1190
-30,9	3,1170
-32,0	3,1150

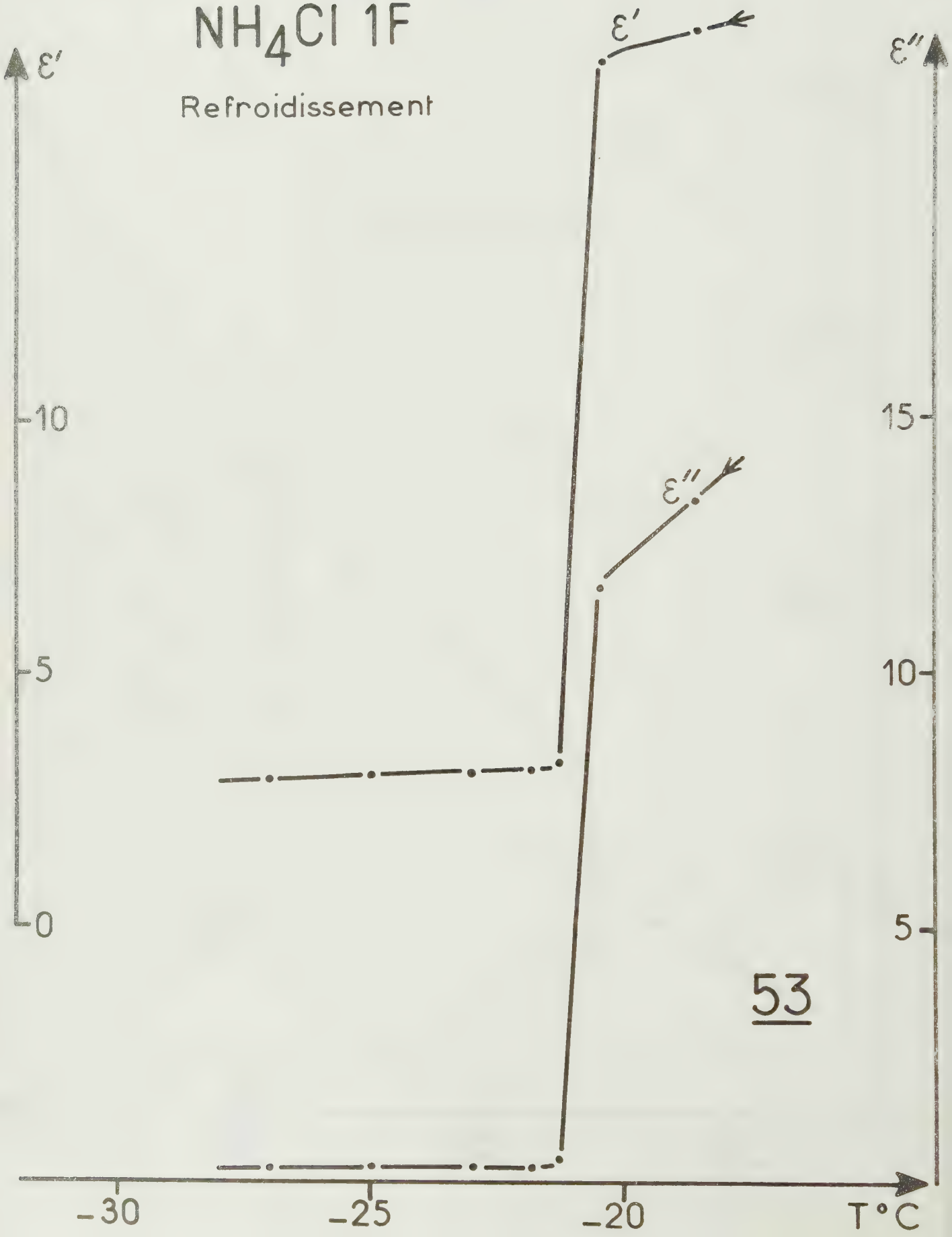
49

T°C ↘	ε'
- 9,1	3,241
- 9,7	3,233
-10,5	3,225
-11,1	3,216
-12,0	3,210
-13,0	3,203
-13,8	3,198
-15,9	3,188
-16,6	3,186
-17,4	3,183
-18,0	3,182
-19,5	3,177
-19,9	3,176
-20,4	3,174
-21,4	3,171


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}$ F
Refroidissement
3,260
3,220
3,180
3,140
-16,1
-22,3
50
-30
-25
-20
-15
T°C


$NH_4Cl\ \frac{1}{40}F$
Refroidissement
ε'
3,200
3,150
−22,3
51
−30
−25
−20
−15
T°C


ε'
NH4Cl 1/30 F
3,350
3,300
3,250
3,200
Refroidissement
-16,2
-22,3
52
-25
-20
-15
T°C


NH4Cl 1F
Refroidissement
ε'
ε''
10
5
0
15
10
5
ε'
ε''
53
-30
-25
-20
T°C

50

T°C ↘	ε'
-12,5	3,266
-14,0	3,241
-15,1	3,223
-16,2	3,206
-16,6	3,205
-17,1	3,200
-18,2	3,197
-19,0	3,190
-19,6	3,186
-20,4	3,183
-21,0	3,179
-21,9	3,174
-22,3	3,173
-22,8	3,171
-23,4	3,169
-24,7	3,164
-25,1	3,163
-26,2	3,160
-26,8	3,158
-28,0	3,155
-28,5	3,153
-29,6	3,151
-30,6	3,149
-31,2	3,147
-31,7	3,145

51

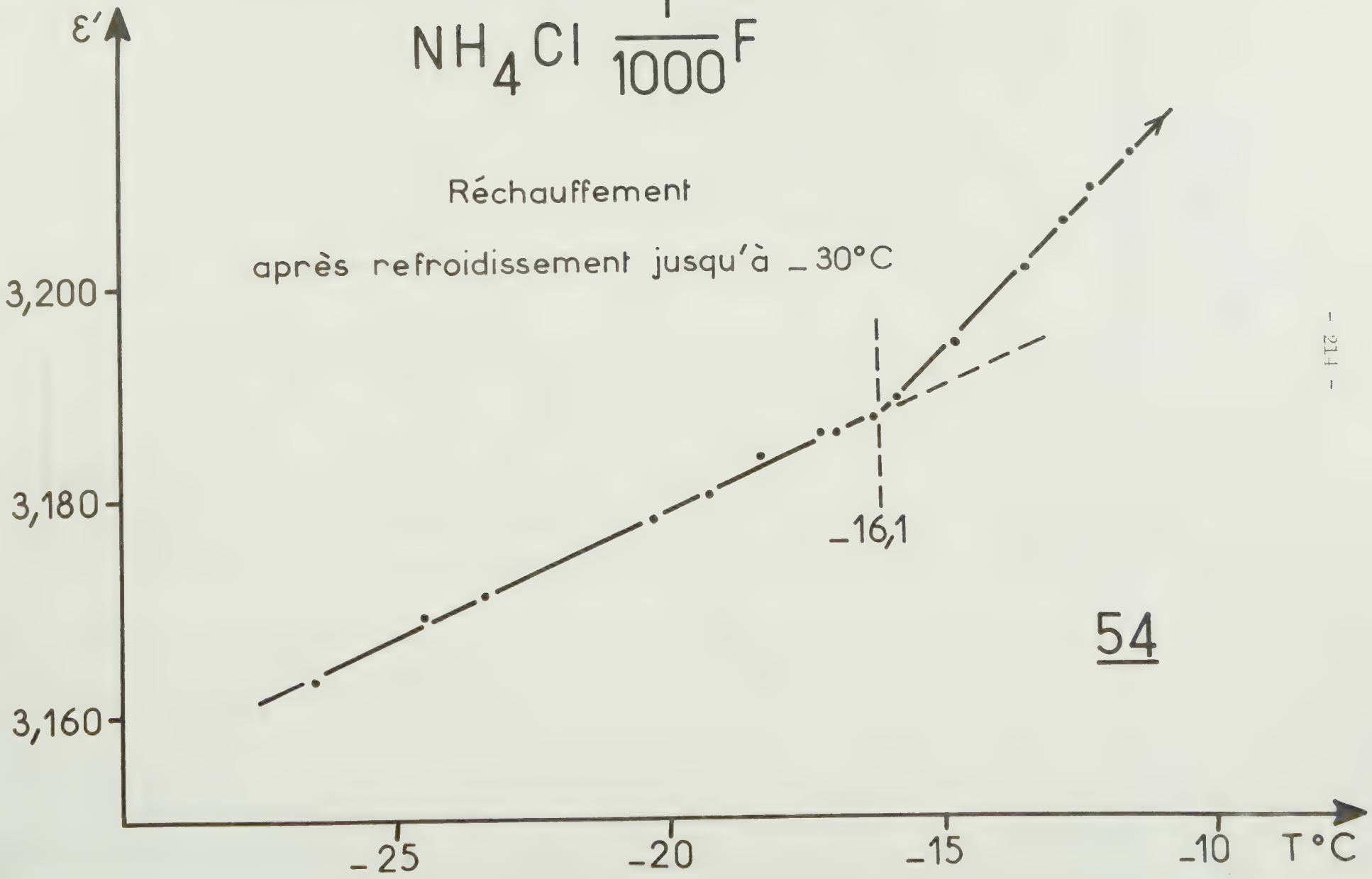
T°C ↘	ε'
-11,8	3,2340
-11,9	3,2170
-13,0	3,2030
-14,5	3,1910
-16,1	3,1780
-17,5	3,1670
-18,6	3,1590
-19,6	3,1510
-21,3	3,1380
-22,3	3,1300
-22,8	3,1280
-23,5	3,1260
-24,2	3,1230
-25,1	3,1210
-26,7	3,1170
-27,5	3,1150
-29,0	3,1100
-30,8	3,1060
-32,0	3,1020

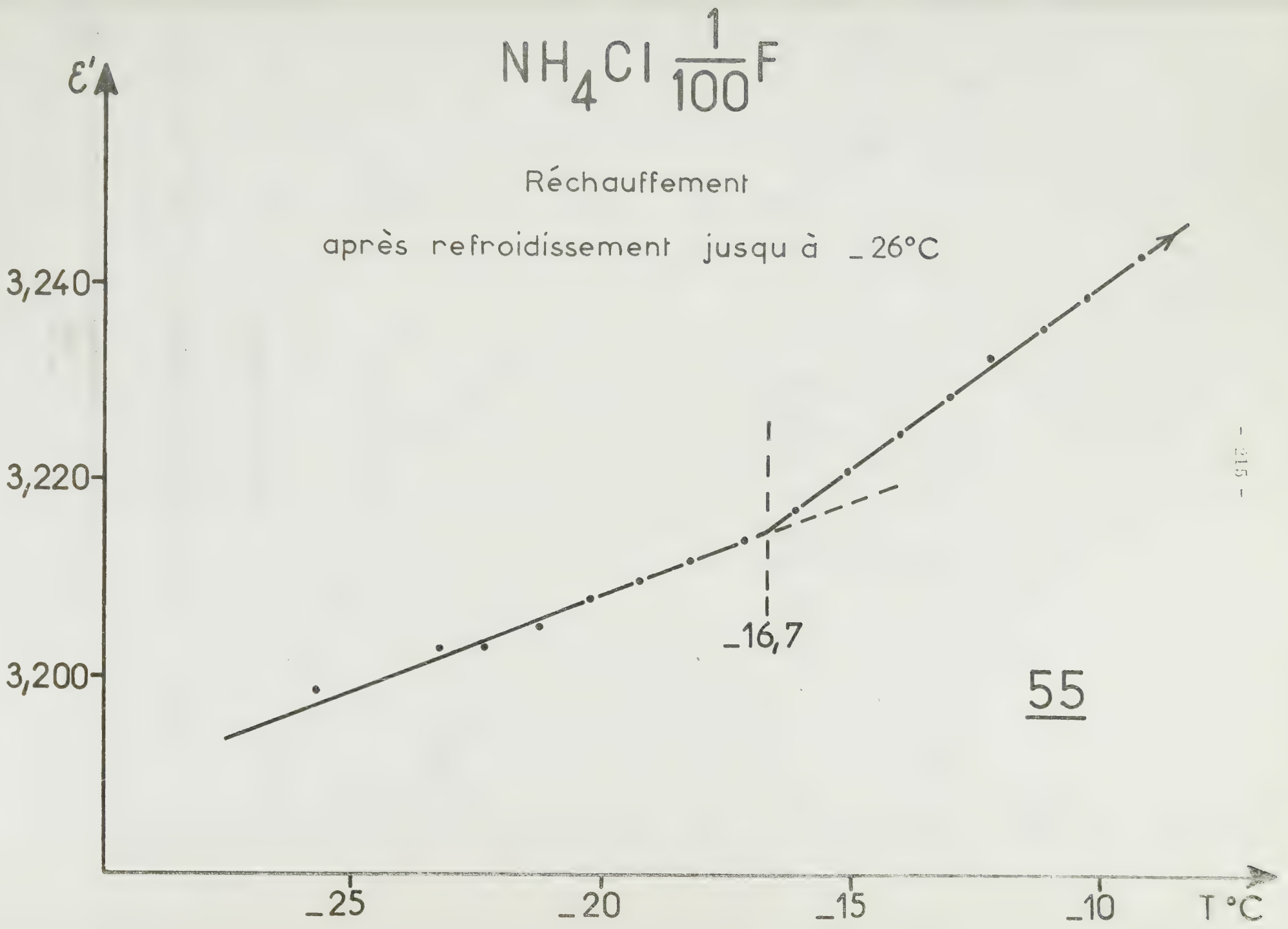
52

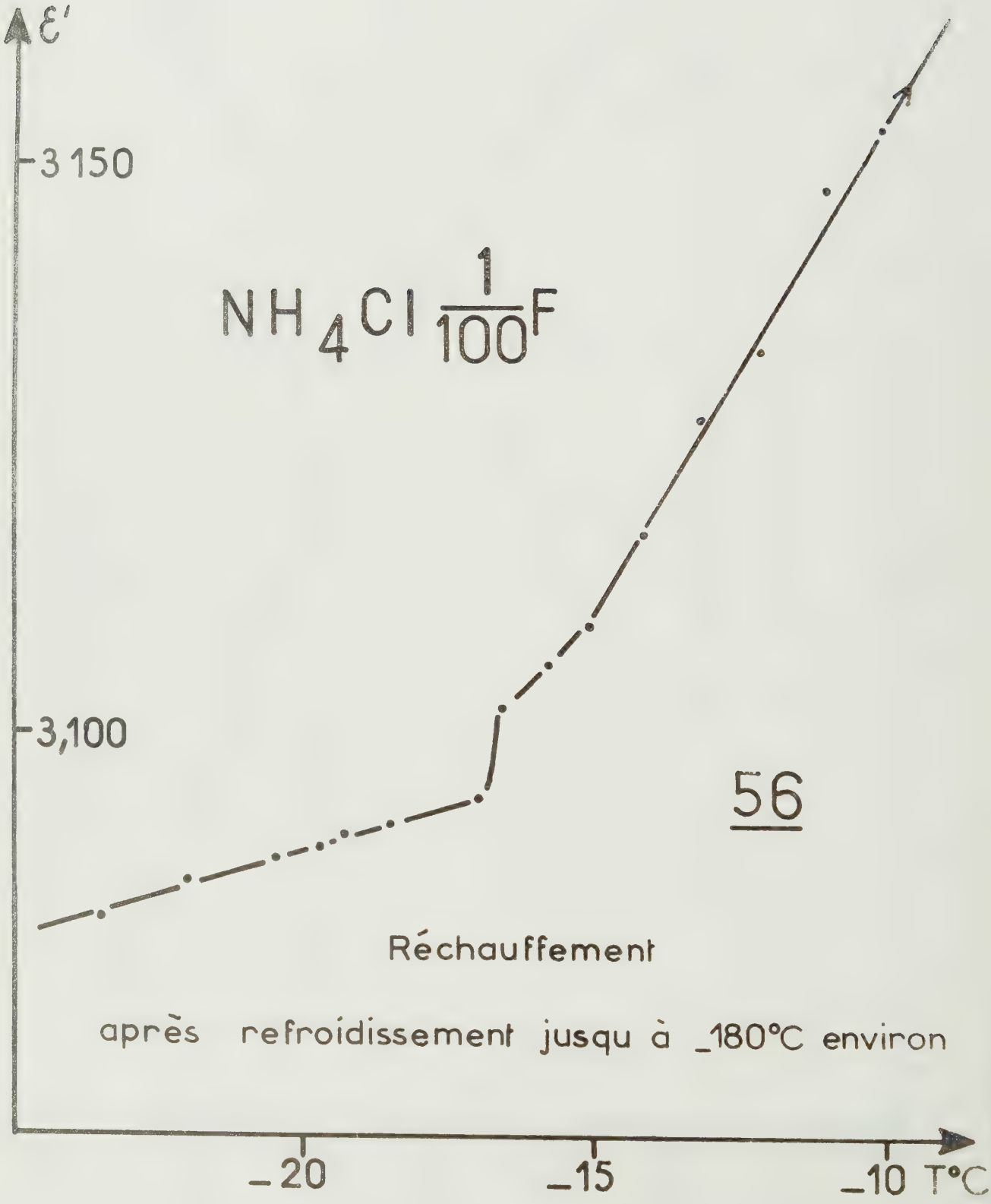
T°C ↘	ε'
-12,1	3,331
-13,5	3,310
-15,1	3,281
-16,2	3,270
-16,9	3,262
-17,7	3,255
-19,2	3,245
-20,6	3,233
-21,8	3,224
-22,3	3,211
-22,8	3,191
-24,8	3,182
-25,4	3,178

53

T°C ↘	ε'	ε''
-18,6	17,65	12,40
-20,5	17,01	11,70
-21,3	3,12	0,04
-21,8	3,11	0,03
-23,0	3,10	0,03
-25,0	3,10	0,03
-27,0	3,09	0,02


NH_4Cl $\frac{1}{1000}F$
ε'
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _30°C
3,200
3,180
3,160
_16,1
54
_25
_20
_15
_10
T°C


$NH_4Cl\ \frac{1}{100}F$
Réchauffement
après refroidissement jusqu à _26°C
ε'
3,240
3,220
3,200
_16,7
55
_25
_20
_15
_10
T °C


ε'
3 150
3,100
NH4Cl 1/100F
56
Réchauffement
après refroidissement jusqu à _180°C environ
_20
_15
_10 T°C

54

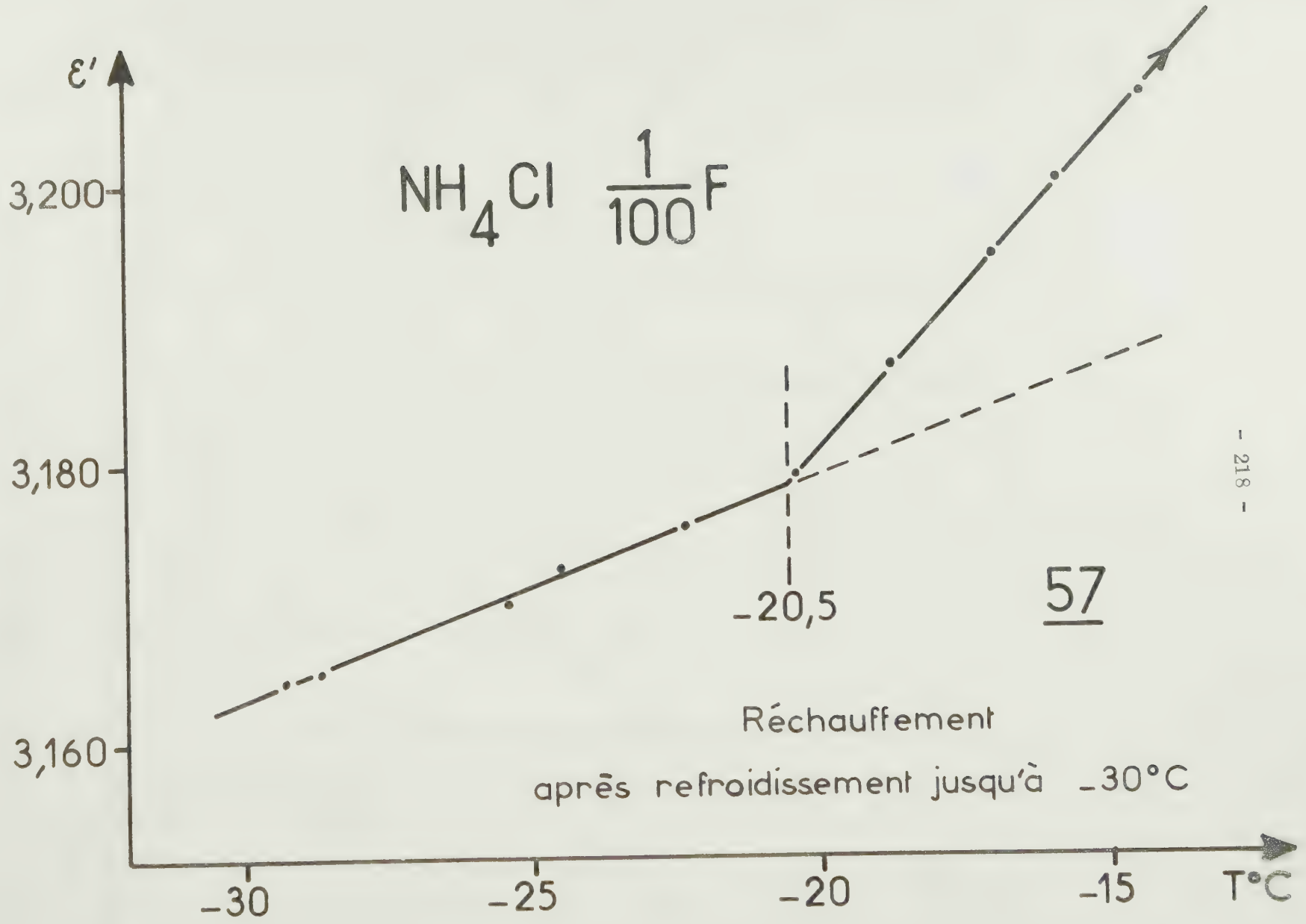
T°C ↗	ε'
-26,5	3,163
-24,5	3,169
-23,4	3,171
-20,3	3,178
-19,3	3,180
-18,3	3,184
-17,2	3,186
-16,9	3,186
-16,2	3,187
-15,8	3,189
-14,7	3,194
-13,4	3,201
-12,7	3,206
-12,2	3,209
-11,4	3,212

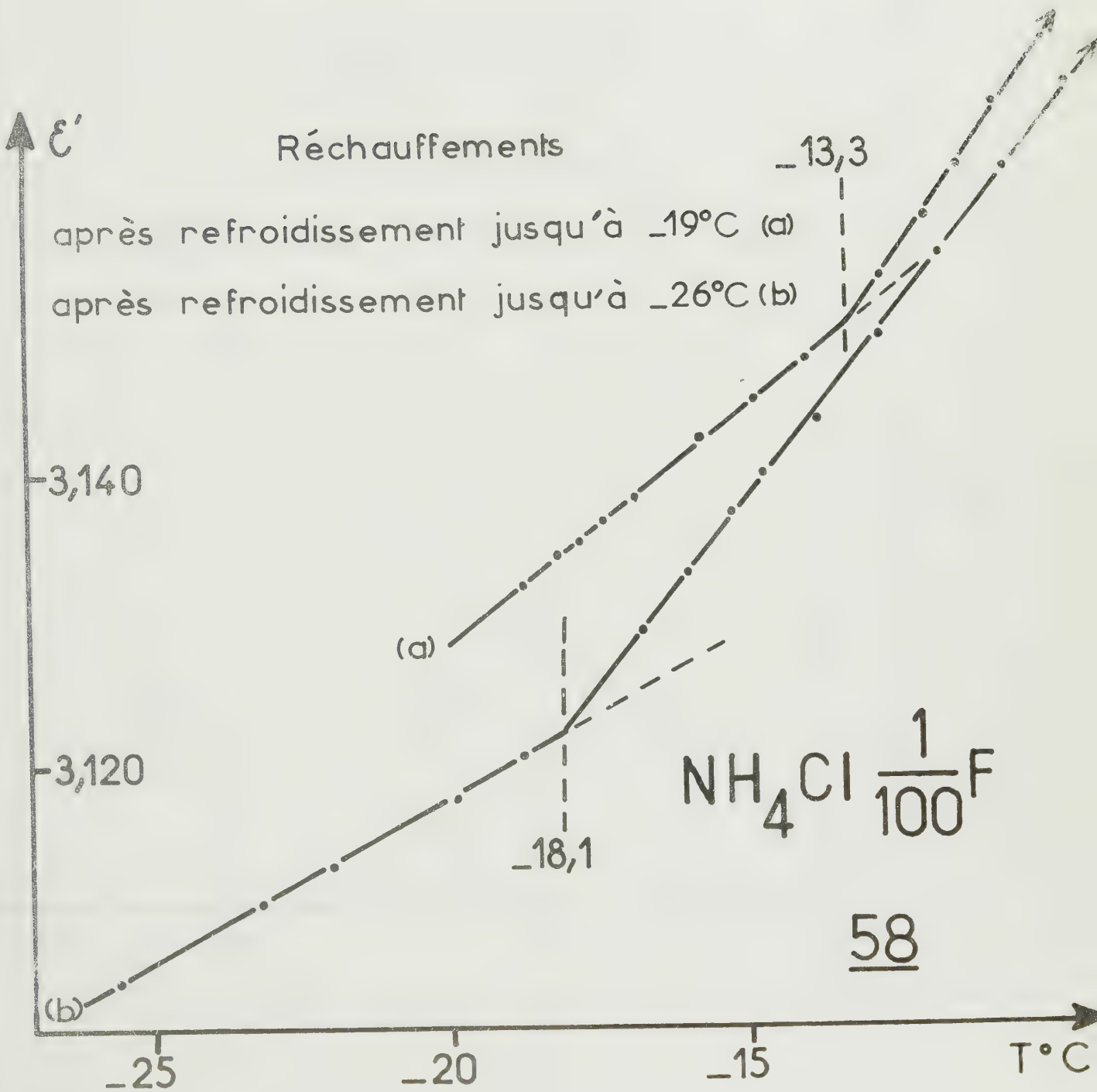
55

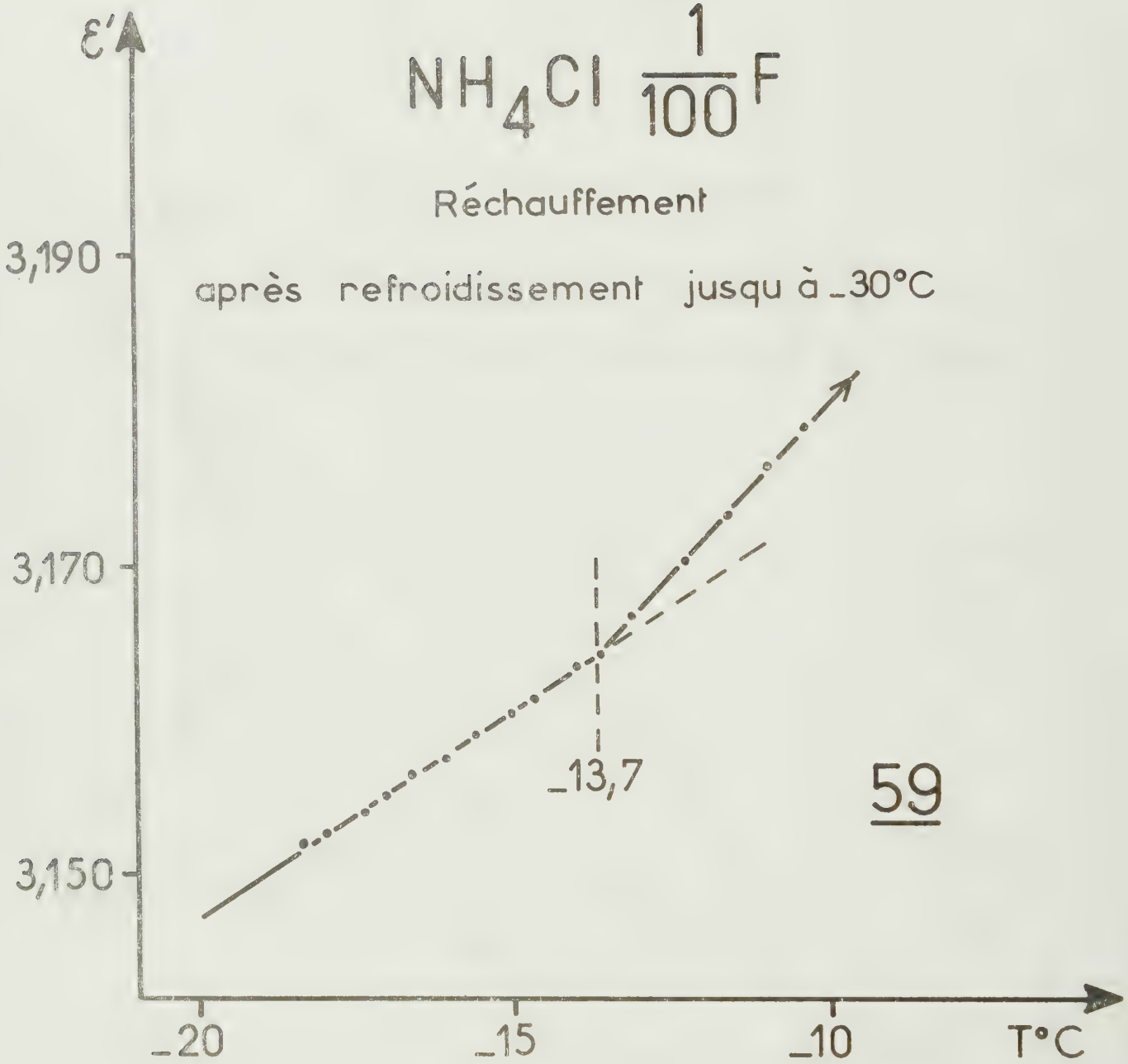
T°C ↗	ε'
-25,8	3,199
-23,4	3,203
-22,4	3,203
-21,3	3,205
-20,3	3,208
-19,3	3,210
-18,3	3,212
-17,2	3,214
-16,1	3,217
-15,1	3,221
-14,1	3,225
-13,2	3,229
-12,3	3,233
-11,2	3,236
-10,3	3,239
- 9,3	3,243

56

T°C ↗	ε'
-23,5	3,084
-22,0	3,087
-20,5	3,089
-19,7	3,090
-19,3	3,091
-18,5	3,092
-17,0	3,094
-16,6	3,102
-15,8	3,106
-15,1	3,109
-14,2	3,117
-13,2	3,127
-12,2	3,138
-11,1	3,147
-10,2	3,152


ε'
3,200
3,180
3,160
NH4Cl 1/100 F
-20,5
57
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à -30°C
-30
-25
-20
-15
T°C


ε'
Réchauffements
après refroidissement jusqu'à _19°C (a)
après refroidissement jusqu'à _26°C (b)
_13,3
3,140
3,120
(a)
(b)
_18,1
NH4Cl 1/100F
58
_25
_20
_15
T°C


ε'
NH4Cl 1/100 F
Réchauffement
après refroidissement jusqu à -30°C
3,190
3,170
3,150
-13,7
59
-20
-15
-10
T°C

57

T°C ↗	ε'
-29,3	3,1645
-28,7	3,1650
-25,4	3,1700
-24,5	3,1725
-22,3	3,1755
-20,4	3,1790
-18,7	3,1870
-16,9	3,1945
-15,8	3,2000
-14,2	3,2055

58 . a

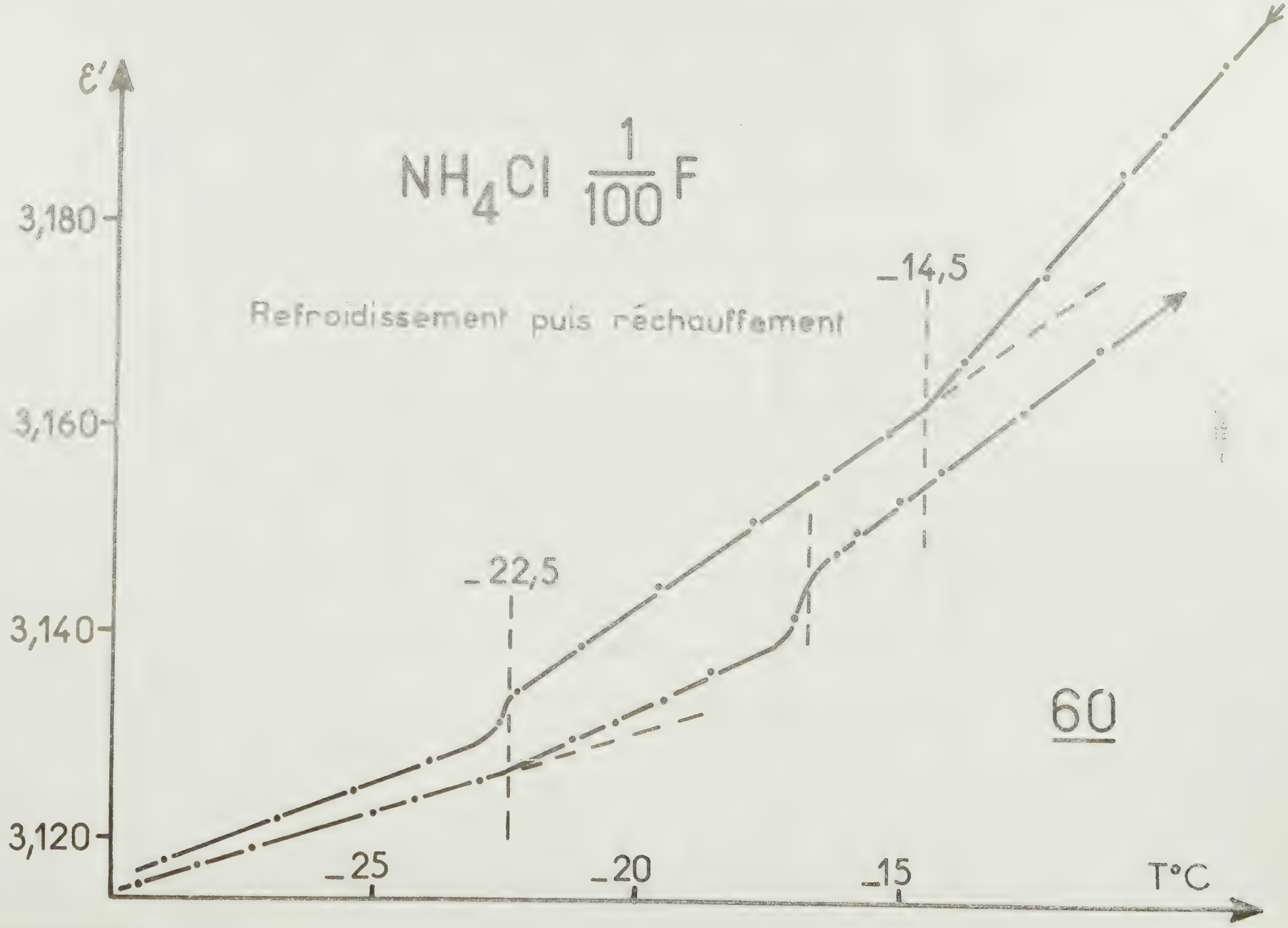
T°C ↗	ε'
-18,8	3,1323
-18,2	3,1344
-17,8	3,1350
-17,4	3,1365
-16,9	3,1381
-15,8	3,1423
-14,9	3,1450
-14,0	3,1475
-12,7	3,1529
-12,0	3,1571
-11,4	3,1603
-10,8	3,1650
- 9,9	3,1692

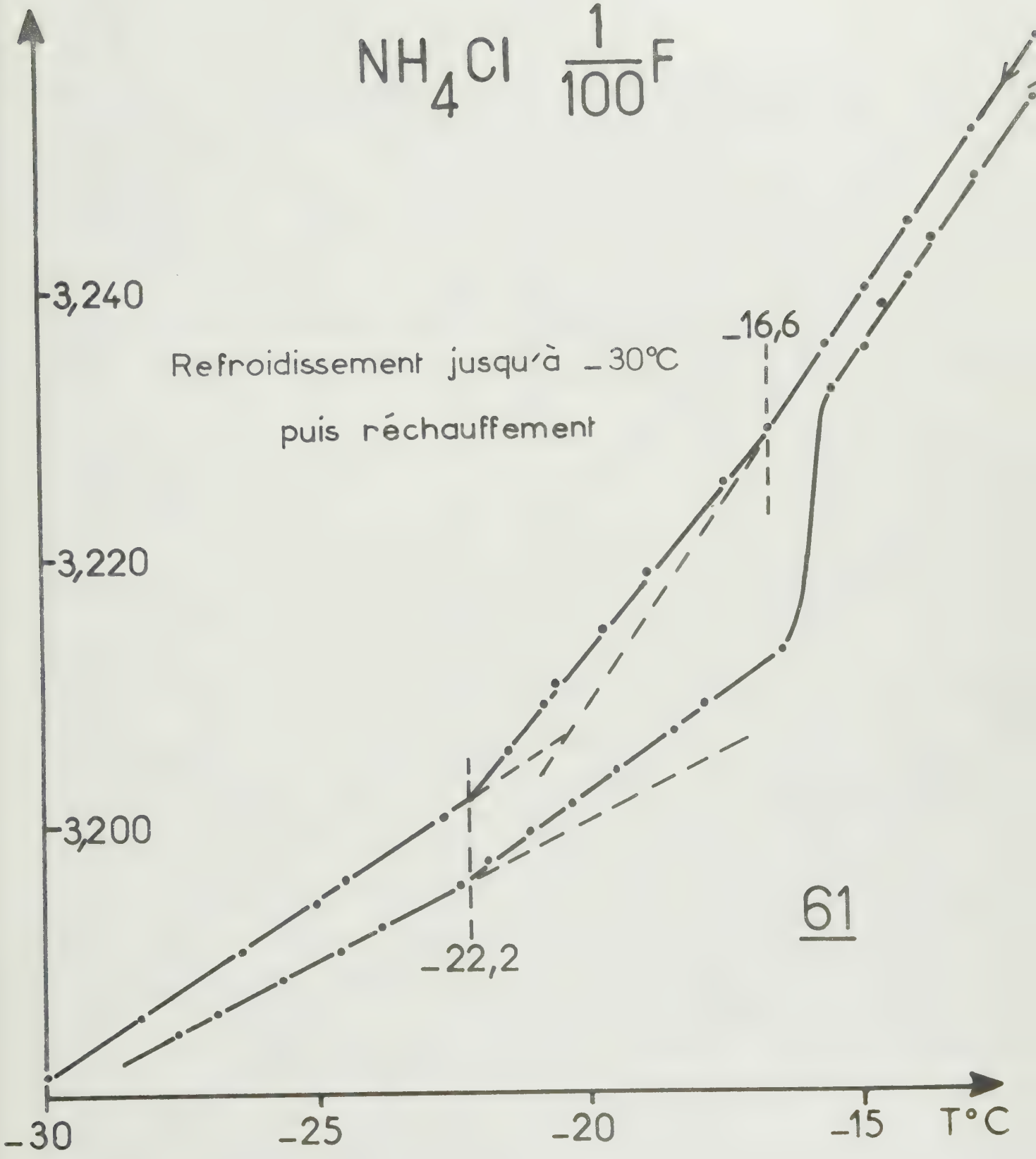
58 . b

T°C ↗	ε'
-25,6	3,1047
-23,2	3,1103
-22,0	3,1130
-19,9	3,1172
-18,8	3,1203
-16,8	3,1291
-16,0	3,1329
-15,2	3,1371
-14,7	3,1396
-13,8	3,1434
-12,7	3,1487
-11,7	3,1544
-10,6	3,1603
- 9,6	3,1661

59

T°C ↗	ε'
-18,3	3,1523
-18,0	3,1529
-17,4	3,1540
-17,1	3,1550
-16,6	3,1565
-16,1	3,1576
-15,6	3,1593
-15,0	3,1607
-14,7	3,1618
-14,0	3,1635
-13,2	3,1667
-12,3	3,1700
-11,6	3,1731
-11,0	3,1763
-10,4	3,1790


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}$ F
Refroidissement puis réchauffement
3,180
3,160
3,140
3,120
−14,5
−22,5
60
−25
−20
−15
T°C


NH4Cl 1/100F
3,240
3,220
3,200
Refroidissement jusqu'à −30°C
puis réchauffement
−16,6
−22,2
61
−30
−25
−20
−15
T°C

60

T°C ↘	ε'
- 8,9	3,1965
-10,0	3,1895
-10,8	3,1859
-12,2	3,1752
-13,8	3,1667
-15,2	3,1597
-16,4	3,1554
-17,8	3,1512
-19,6	3,1449
-21,1	3,1386
-22,3	3,1344
-22,6	3,1312
-24,0	3,1276
-25,4	3,1245
-26,8	3,1218
-29,0	3,1172

60

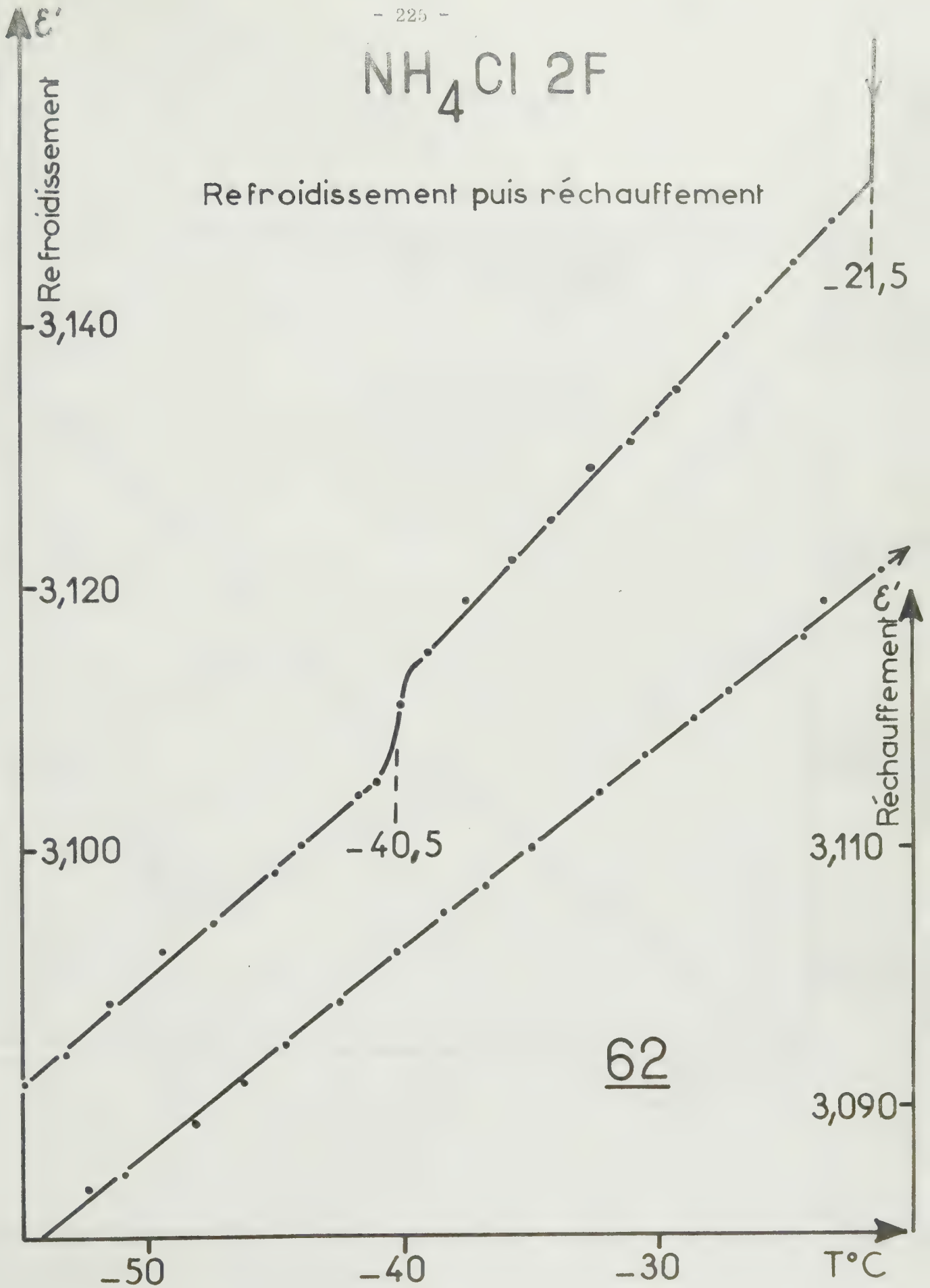
T°C ↗	ε'
-29,5	3,1155
-28,4	3,1172
-27,3	3,1190
-25,0	3,1224
-24,2	3,1239
-23,0	3,1256
-21,2	3,1297
-20,4	3,1312
-19,5	3,1333
-18,6	3,1365
-17,0	3,1415
-16,2	3,1480
-15,8	3,1502
-15,0	3,1533
-14,2	3,1561
-12,6	3,1618
-11,2	3,1682

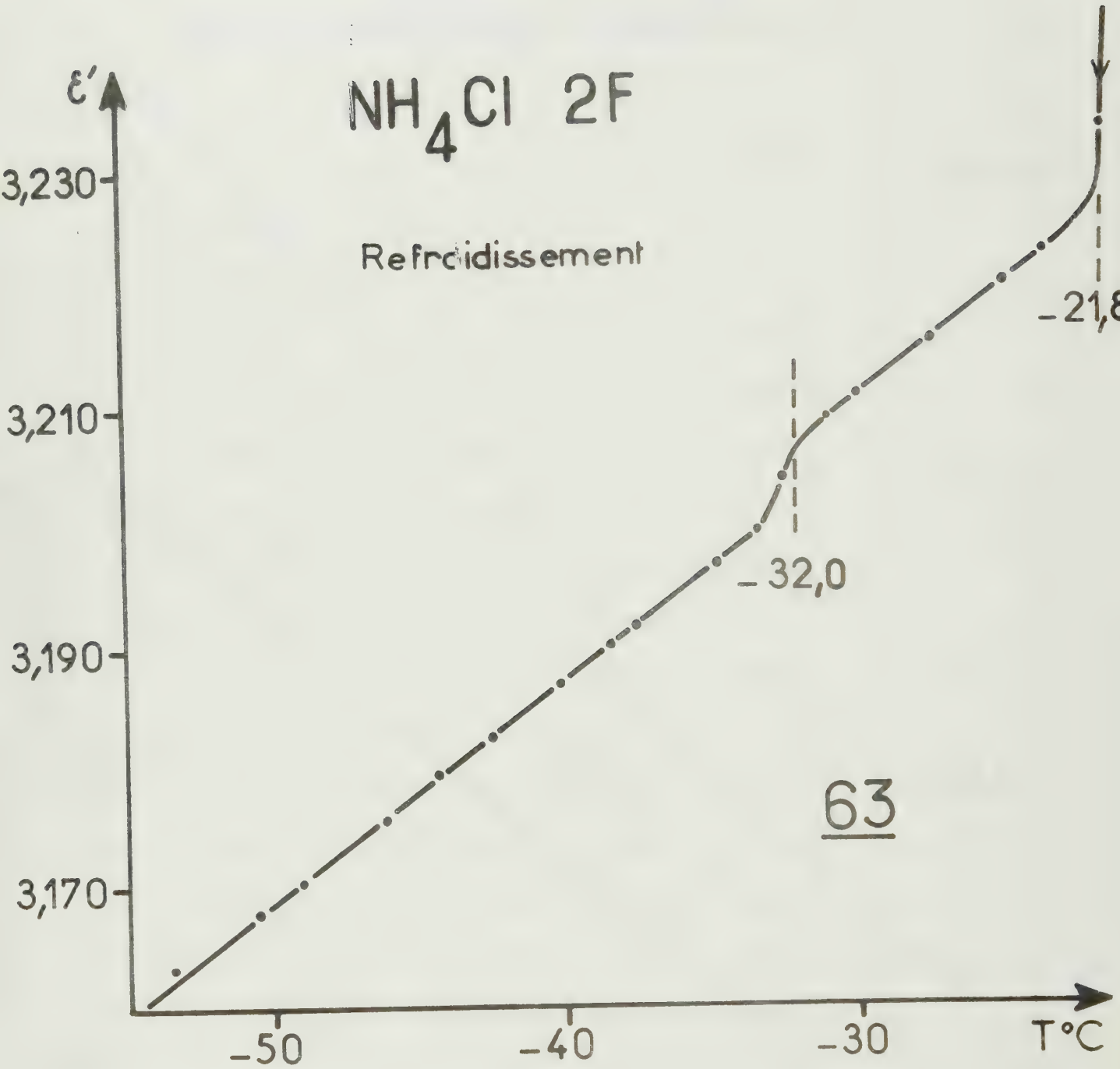
61

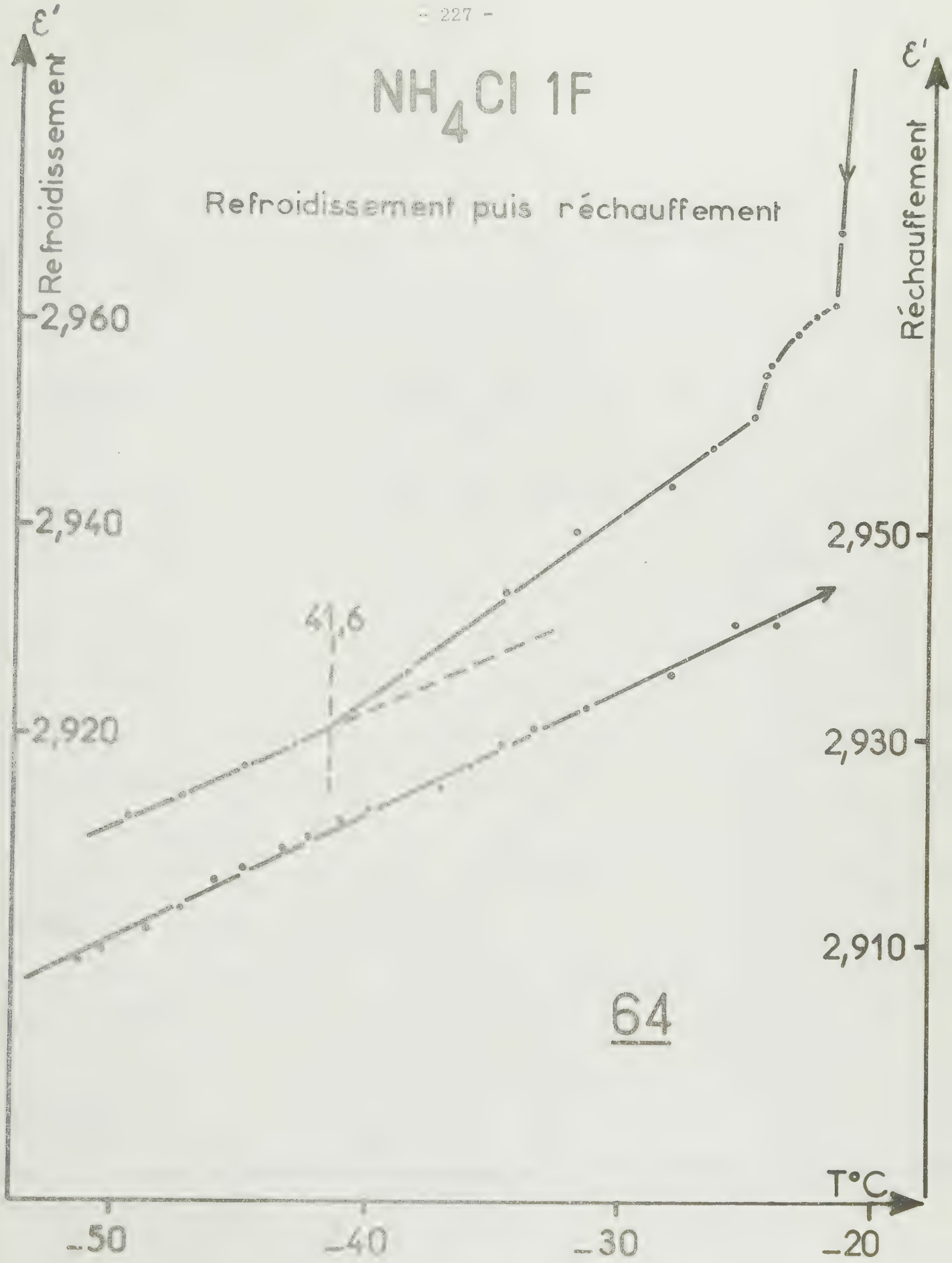
T°C ↘	ε'
-11,6	3,2590
-12,8	3,2520
-14,0	3,2450
-14,8	3,2400
-15,5	3,2360
-16,6	3,2295
-17,4	3,2255
-18,9	3,2185
-19,7	3,2144
-20,6	3,2105
-20,8	3,2090
-21,5	3,2055
-22,7	3,2005
-24,5	3,1960
-25,0	3,1940
-26,4	3,1905
-28,3	3,1860
-29,9	3,1815

61

T°C ↗	ε'
-27,6	3,1645
-26,9	3,1660
-25,7	3,1685
-24,6	3,1705
-23,9	3,1725
-22,4	3,1755
-21,9	3,1775
-21,1	3,1795
-20,3	3,1815
-19,5	3,1840
-18,4	3,1870
-17,8	3,1890
-16,4	3,1830
-15,4	3,2025
-14,8	3,2055
-14,5	3,2090
-14,0	3,2110
-13,6	3,2140
-12,8	3,2185
-11,6	3,2245


ε'
NH4Cl 2F
Refroidissement puis réchauffement
Refroidissement
-21,5
3,140
3,120
3,100
-40,5
Réchauffement ε'
3,110
3,090
62
-50
-40
-30
T°C


ε'
NH4Cl 2F
Refroidissement
3,230
3,210
3,190
3,170
-21,8
-32,0
63
-50
-40
-30
T°C


ε'
Refroidissement
ε'
Réchauffement
NH4Cl 1F
Refroidissement puis réchauffement
2,960
2,940
2,920
2,950
2,930
2,910
41,6
64
T°C
-50
-40
-30
-20

62

T°C ↘	ε'
-21,4	3,1620
-21,5	3,1510
-23,0	3,1450
-24,6	3,1450
-26,0	3,1420
-27,2	3,1300
-29,1	3,1350
-30,0	3,1040
-31,0	3,1310
-32,6	3,1300
-34,1	3,1250
-35,7	3,1300
-37,5	3,1250
-39,0	3,1150
-40,0	3,1130
-41,0	3,1050
-41,8	3,1040
-44,0	3,1000
-45,0	3,0900
-47,5	3,0930
-48,6	3,0920
-51,5	3,0880
-53,3	3,0840

62

T°C ↗	ε'
-52,0	3,0840
-51,0	3,0860
-48,1	3,0890
-46,3	3,0920
-44,6	3,0950
-42,5	3,0980
-40,3	3,1020
-38,4	3,1060
-36,7	3,1070
-36,0	3,1100
-33,3	3,1140
-30,3	3,1170
-28,3	3,1300
-27,3	3,1220
-24,3	3,1280
-23,0	3,1250
-21,9	3,1310

63

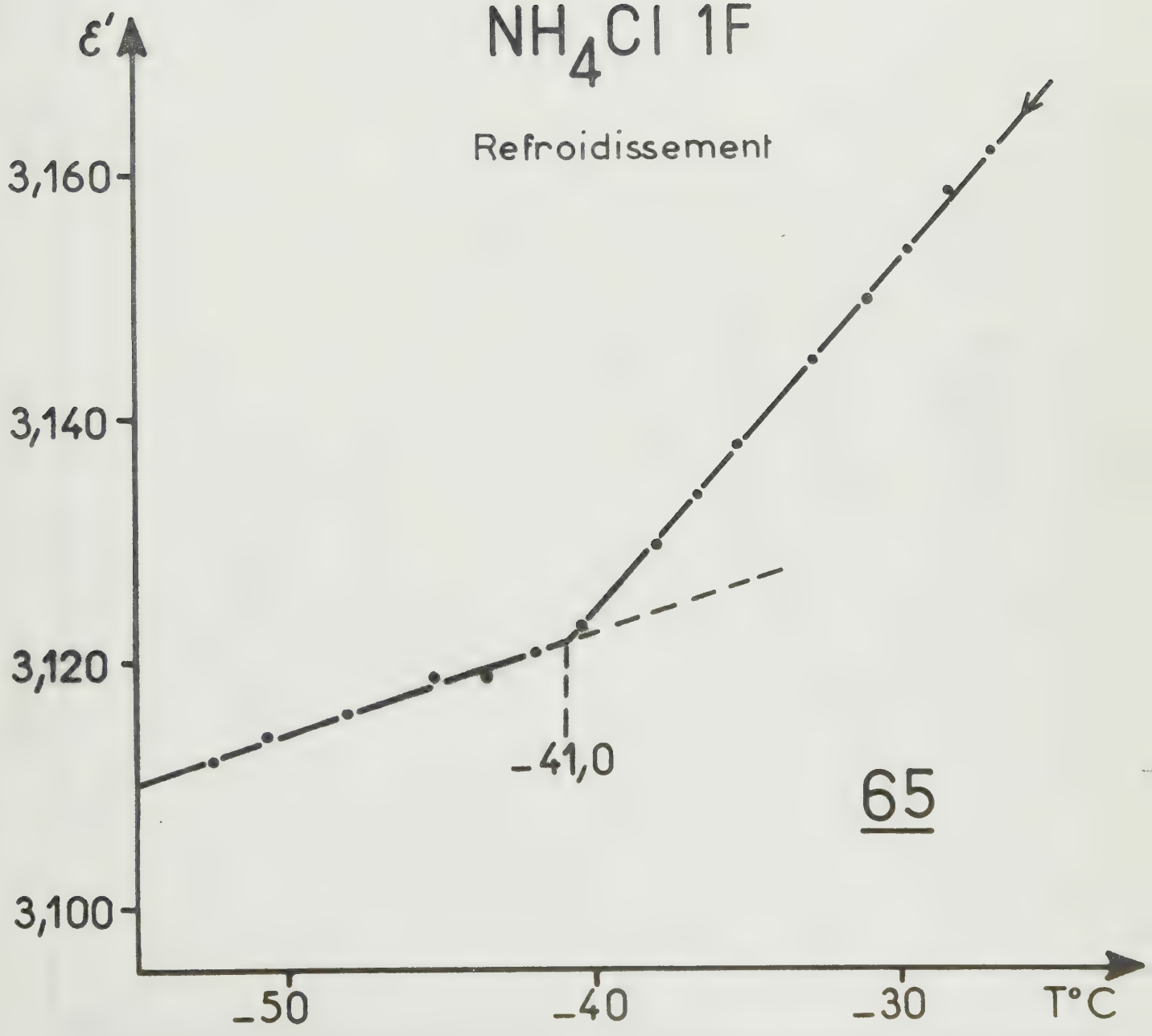
T°C ↘	ε'
-21,7	3,2330
-23,6	3,2230
-25,0	3,2205
-27,5	3,2155
-30,0	3,2110
-31,0	3,2095
-32,5	3,2040
-33,4	3,2000
-34,8	3,1970
-37,6	3,1920
-38,3	3,1905
-40,2	3,1870
-42,5	3,1825
-44,4	3,1795
-46,2	3,1760
-49,0	3,1705
-50,5	3,1680
-53,5	3,1635

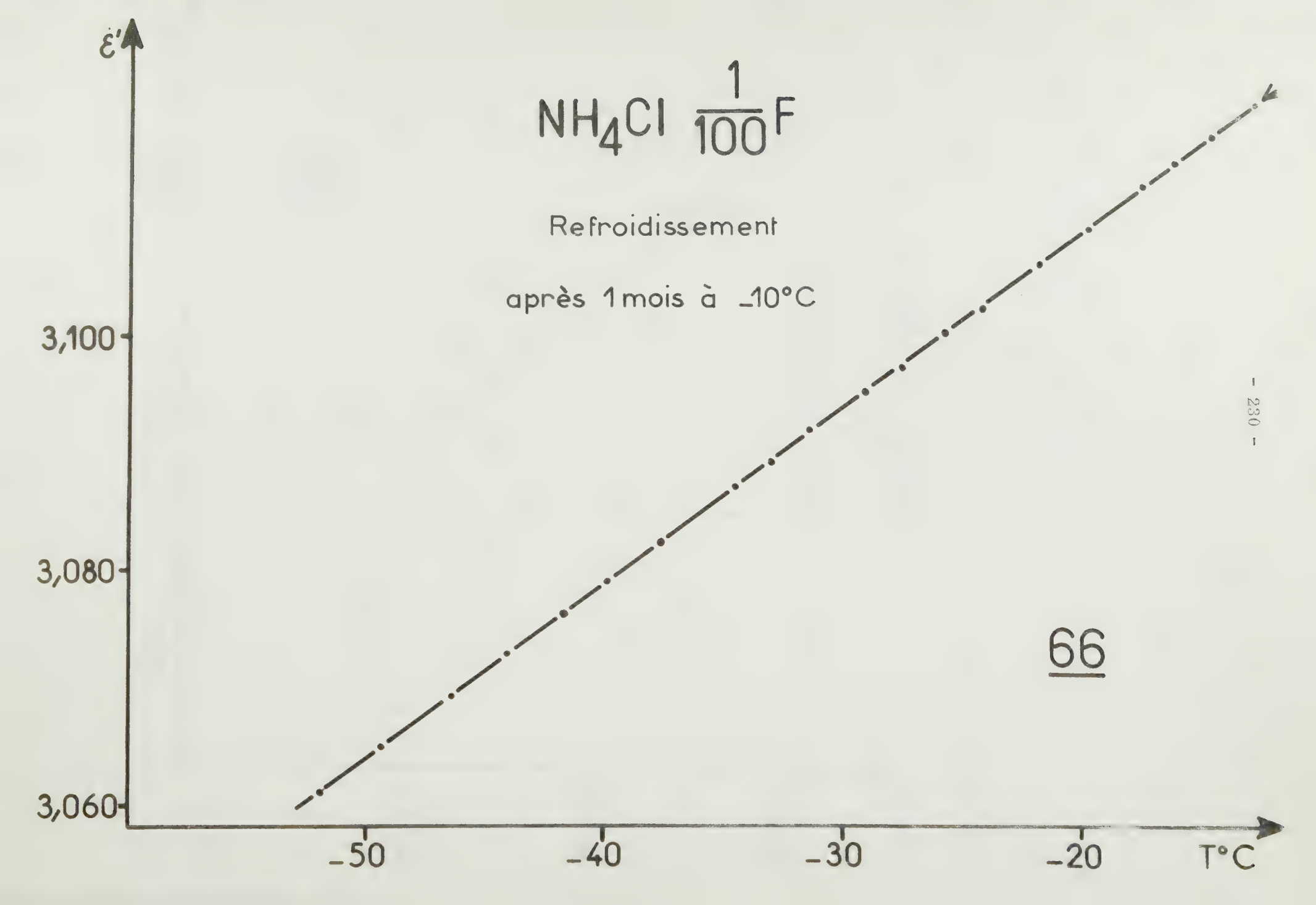
64

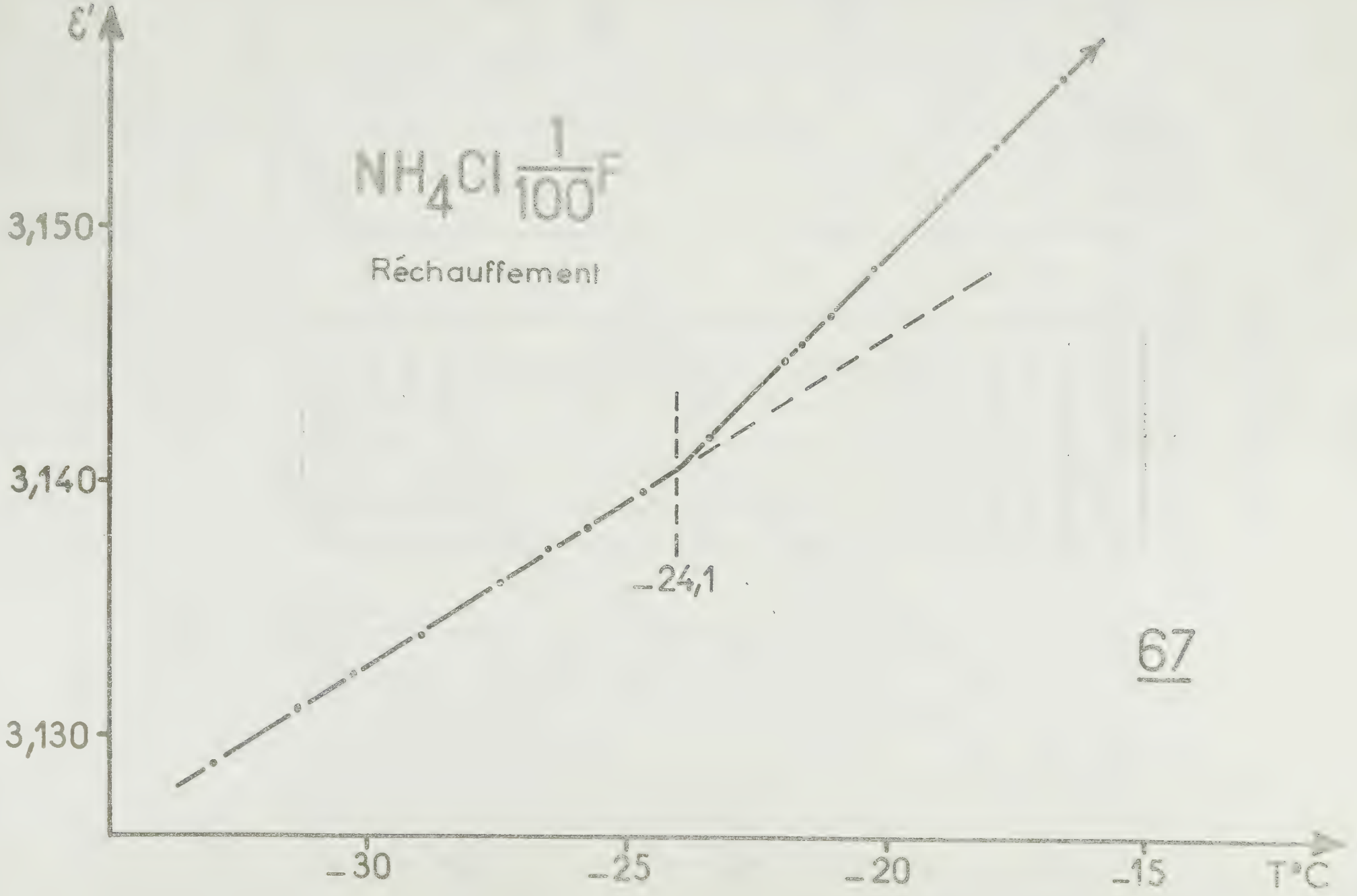
T°C ↘	ε'
-21,6	2,969
-21,8	2,962
-22,5	2,961
-23,2	2,959
-23,9	2,959
-24,6	2,955
-25,0	2,951
-26,5	2,948
-28,2	2,944
-32,0	2,940
-34,7	2,934
-38,5	2,926
-41,0	2,922
-43,0	2,919
-45,0	2,917
-47,5	2,914
-49,0	2,912

64

T°C ↗	ε'
-51,5	2,908
-50,5	2,909
-48,7	2,911
-47,5	2,913
-46,1	2,916
-45,0	2,917
-43,5	2,919
-42,5	2,920
-41,2	2,922
-40,0	2,923
-37,2	2,925
-36,0	2,927
-34,7	2,929
-33,5	2,931
-31,5	2,933
-28,2	2,936
-25,7	2,941
-24,0	2,941


ε'
NH4Cl 1F
Refroidissement
3,160
3,140
3,120
3,100
-41,0
65
-50
-40
-30
T°C


ε'
NH_4Cl $\frac{1}{100}F$
Refroidissement
après 1 mois à −10°C
3,100
3,080
3,060
−50
−40
−30
−20
T°C
66


ε'
$NH_4Cl\ \frac{1}{100}F$
Réchauffement
3,150
3,140
3,130
-24,1
67
-30
-25
-20
-15
T°C

65

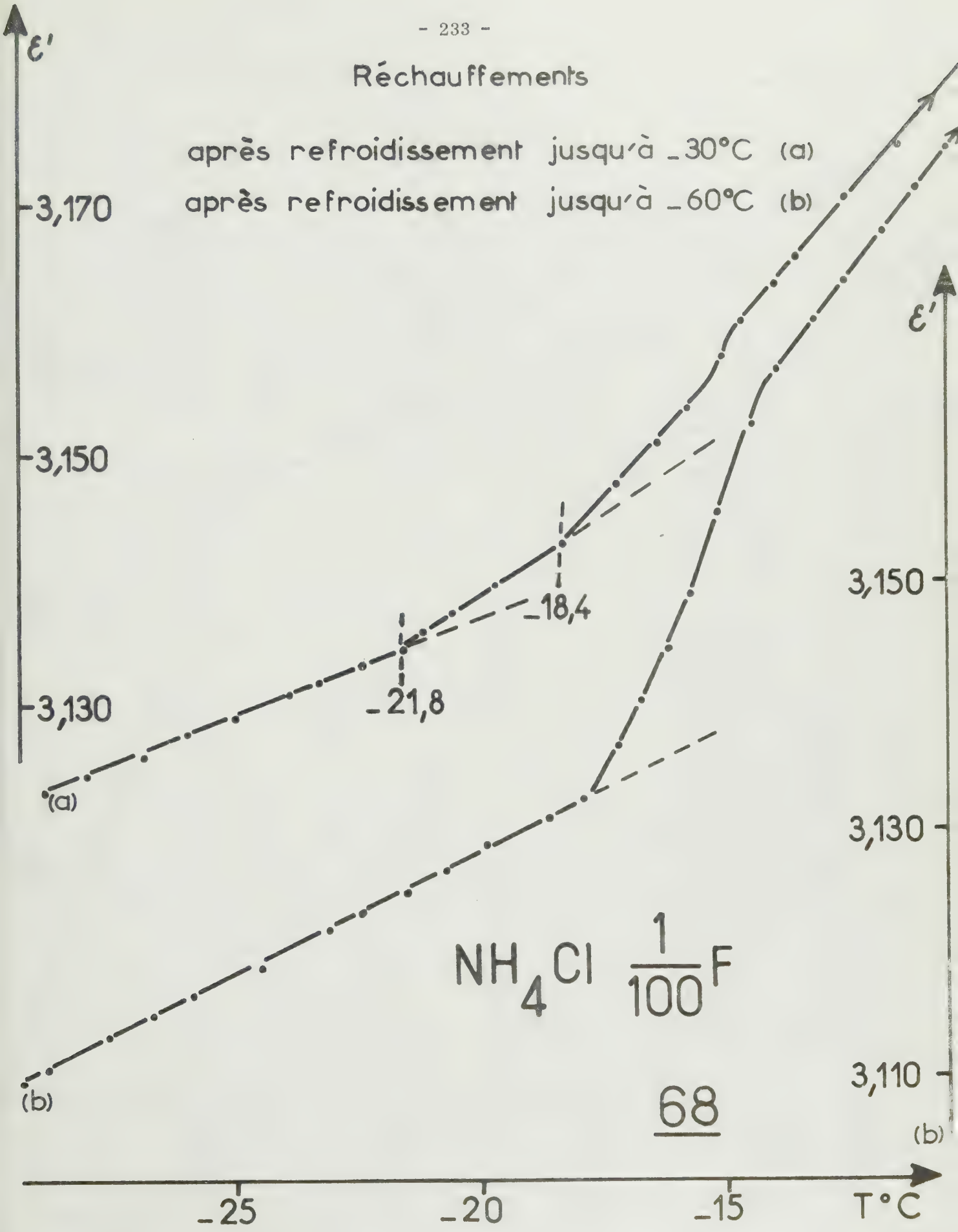
T°C ↘	ε'
-27, 0	3, 162
-28, 4	3, 159
-30, 0	3, 154
-31, 0	3, 150
-32, 9	3, 145
-35, 4	3, 138
-36, 7	3, 134
-38, 0	3, 130
-40, 5	3, 123
-42, 0	3, 121
-43, 6	3, 119
-45, 3	3, 119
-48, 2	3, 116
-50, 7	3, 114
-52, 6	3, 112

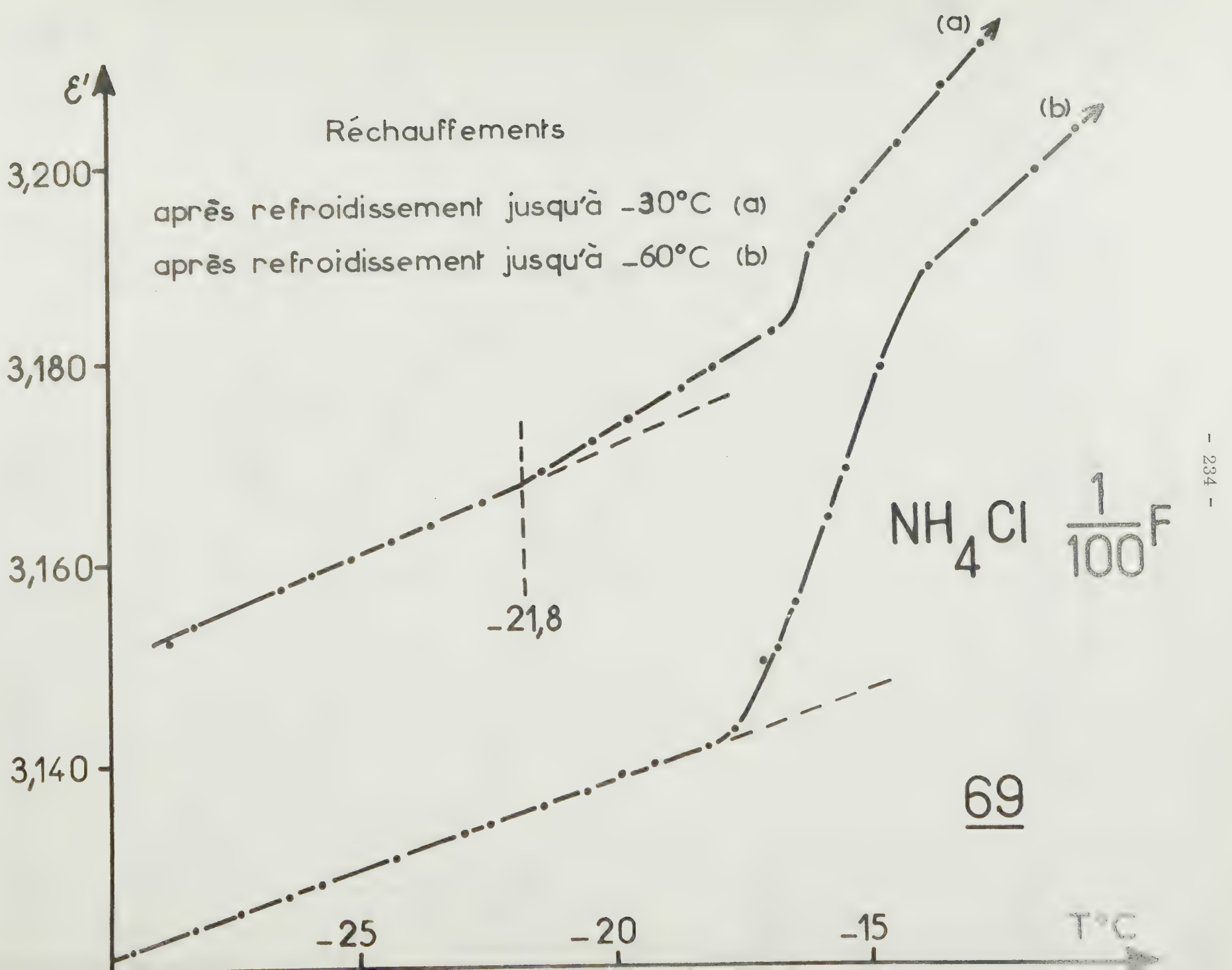
66

T°C ↘	ε'
-12, 5	3, 120
-14, 4	3, 117
-16, 0	3, 115
-17, 4	3, 113
-19, 5	3, 109
-21, 7	3, 106
-24, 0	3, 102
-25, 6	3, 100
-27, 5	3, 097
-29, 0	3, 095
-31, 5	3, 092
-33, 0	3, 089
-34, 5	3, 087
-37, 7	3, 082
-40, 0	3, 079
-41, 8	3, 076
-44, 3	3, 073
-46, 5	3, 069
-49, 5	3, 065
-52, 0	3, 061

67

T°C ↗	ε'
-33, 0	3, 1288
-31, 4	3, 1312
-30, 3	3, 1325
-29, 0	3, 1339
-27, 5	3, 1360
-26, 6	3, 1375
-25, 8	3, 1382
-24, 8	3, 1396
-23, 5	3, 1418
-22, 0	3, 1449
-21, 7	3, 1455
-21, 2	3, 1466
-20, 4	3, 1487
-19, 0	3, 1514
-18, 0	3, 1539
-16, 7	3, 1560


Réchauffements
après refroidissement jusqu'à _30°C (a)
après refroidissement jusqu'à _60°C (b)
ε'
3,170
3,150
3,130
_18,4
_21,8
(a)
(b)
ε'
3,150
3,130
3,110
(b)
NH4Cl 1/100 F
68
_25
_20
_15
T°C


ε'
Réchauffements
après refroidissement jusqu'à -30°C (a)
après refroidissement jusqu'à -60°C (b)
(a)
(b)
3,200
3,180
3,160
3,140
-21,8
NH4Cl 1/100F
69
-25
-20
-15
T°C

68. a

T°C ↗	ε'
-29,0	3,1235
-28,2	3,1245
-27,0	3,1260
-26,1	3,1280
-25,1	3,1290
-24,0	3,1310
-23,4	3,1320
-22,5	3,1335
-21,7	3,1345
-21,2	3,1360
-20,6	3,1375
-19,7	3,1395
-18,4	3,1430
-17,3	3,1480
-16,4	3,1510
-15,8	3,1540
-15,1	3,1580
-14,7	3,1610
-14,0	3,1640
-13,6	3,1660
-12,6	3,1710
-11,5	3,1750

68. b

T°C ↗	ε'
-29,5	3,1100
-29,0	3,1110
-27,7	3,1140
-26,8	3,1155
-26,0	3,1170
-24,6	3,1190
-23,2	3,1220
-22,5	3,1235
-21,6	3,1250
-20,8	3,1270
-20,0	3,1290
-18,7	3,1310
-18,0	3,1325
-17,3	3,1370
-16,8	3,1405
-16,2	3,1445
-15,8	3,1490
-15,2	3,1565
-14,5	3,1625
-14,0	3,1670
-13,2	3,1710
-12,6	3,1740
-11,8	3,1780
-11,1	3,1815
-10,5	3,1850

69. a

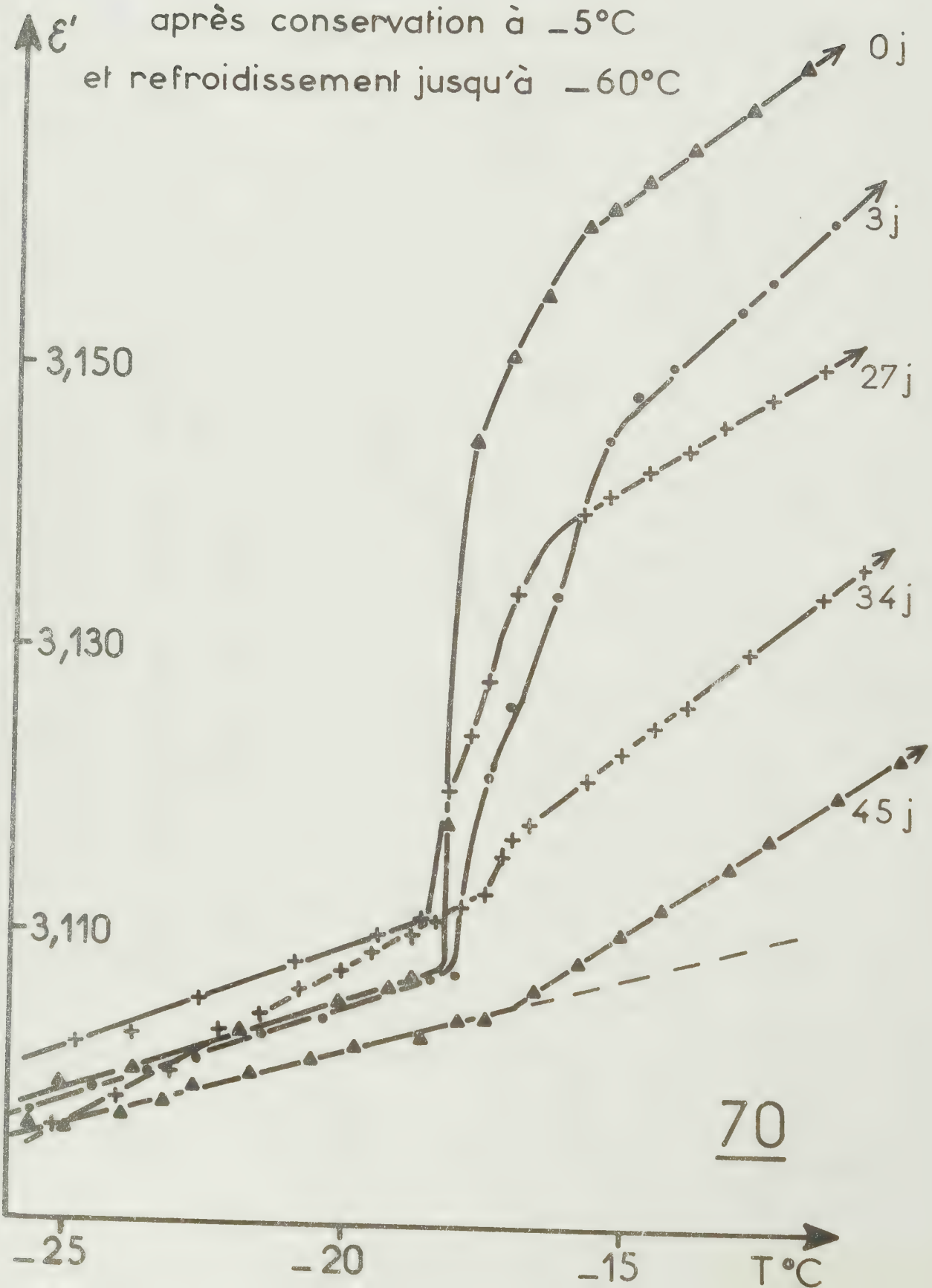
T°C ↗	ε'
-28,8	3,1520
-28,3	3,1540
-26,6	3,1570
-26,0	3,1590
-25,2	3,1605
-24,4	3,1620
-23,6	3,1635
-22,6	3,1660
-21,4	3,1690
-20,4	3,1720
-19,7	3,1740
-18,6	3,1770
-18,0	3,1795
-16,8	3,1830
-16,0	3,1915
-15,4	3,1950
-15,2	3,1970
-14,3	3,2015
-13,4	3,2080
-12,6	3,2120

69. b

T°C ↗	ε'
-29,5	3,1220
-28,3	3,1240
-27,1	3,1260
-26,4	3,1270
-25,8	3,1280
-24,3	3,1305
-23,0	3,1330
-22,5	3,1340
-21,4	3,1355
-20,6	3,1370
-19,9	3,1390
-19,3	3,1400
-18,2	3,1415
-17,7	3,1430
-17,1	3,1500
-16,8	3,1510
-16,4	3,1555
-15,8	3,1640
-15,4	3,1690
-14,7	3,1790
-13,7	3,1895
-12,8	3,1935
-11,6	3,1990
-10,8	3,2030

NH_4Cl $\frac{1}{100}F$

Réchauffements successifs



70 . 0 jour

T°C ↗	ε'
-28, 2	3, 094
-27, 0	3, 096
-26, 2	3, 098
-25, 1	3, 099
-23, 8	3, 100
-21, 9	3, 103
-20, 1	3, 105
-19, 2	3, 106
-18, 8	3, 107
-18, 2	3, 118
-17, 8	3, 145
-17, 2	3, 151
-16, 6	3, 155
-15, 8	3, 160
-15, 4	3, 161
-14, 8	3, 163
-14, 0	3, 165
-13, 0	3, 168
-12, 1	3, 171

70 . 3 jours

T°C ↗	ε'
-29, 6	3, 092
-28, 4	3, 094
-27, 4	3, 095
-26, 5	3, 096
-25, 7	3, 097
-24, 5	3, 099
-23, 5	3, 100
-22, 6	3, 101
-21, 5	3, 103
-20, 4	3, 104
-19, 3	3, 106
-18, 5	3, 107
-18, 0	3, 107
-17, 5	3, 121
-17, 1	3, 126
-16, 3	3, 134
-15, 4	3, 145
-14, 9	3, 148
-14, 3	3, 150
-13, 1	3, 154
-12, 6	3, 156
-11, 5	3, 160

70 . 27 jours

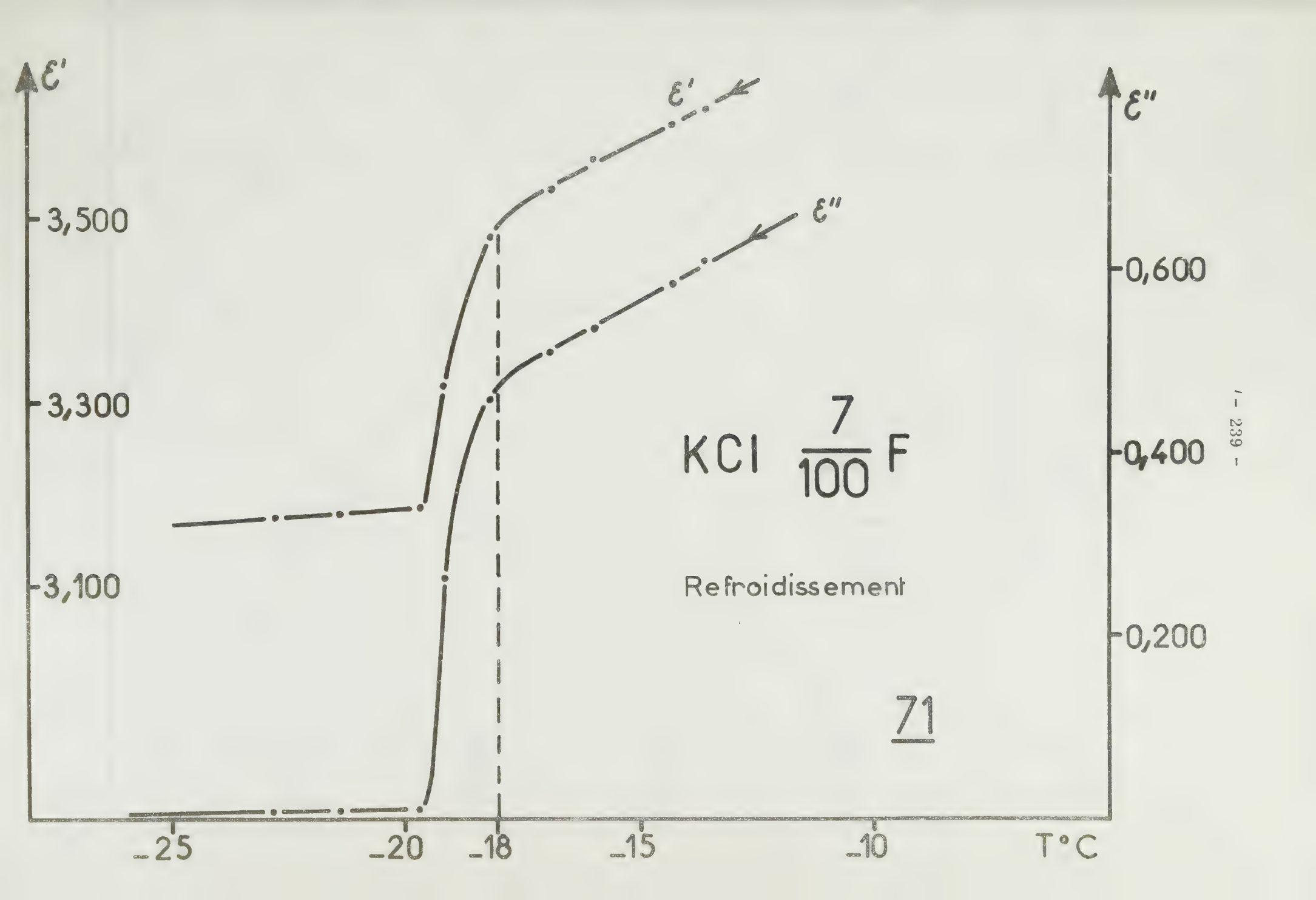
T°C ↗	ε'
-29, 2	3, 096
-28, 3	3, 097
-27, 5	3, 098
-26, 6	3, 099
-26, 0	3, 100
-24, 8	3, 102
-23, 8	3, 103
-22, 6	3, 105
-20, 9	3, 108
-19, 4	3, 110
-18, 6	3, 111
-18, 2	3, 120
-17, 8	3, 124
-17, 5	3, 128
-17, 0	3, 134
-15, 8	3, 140
-15, -	3, 141
-14, 7	3, 143
-14, 0	3, 144
-13, 4	3, 146
-12, 6	3, 148
-11, 6	3, 150

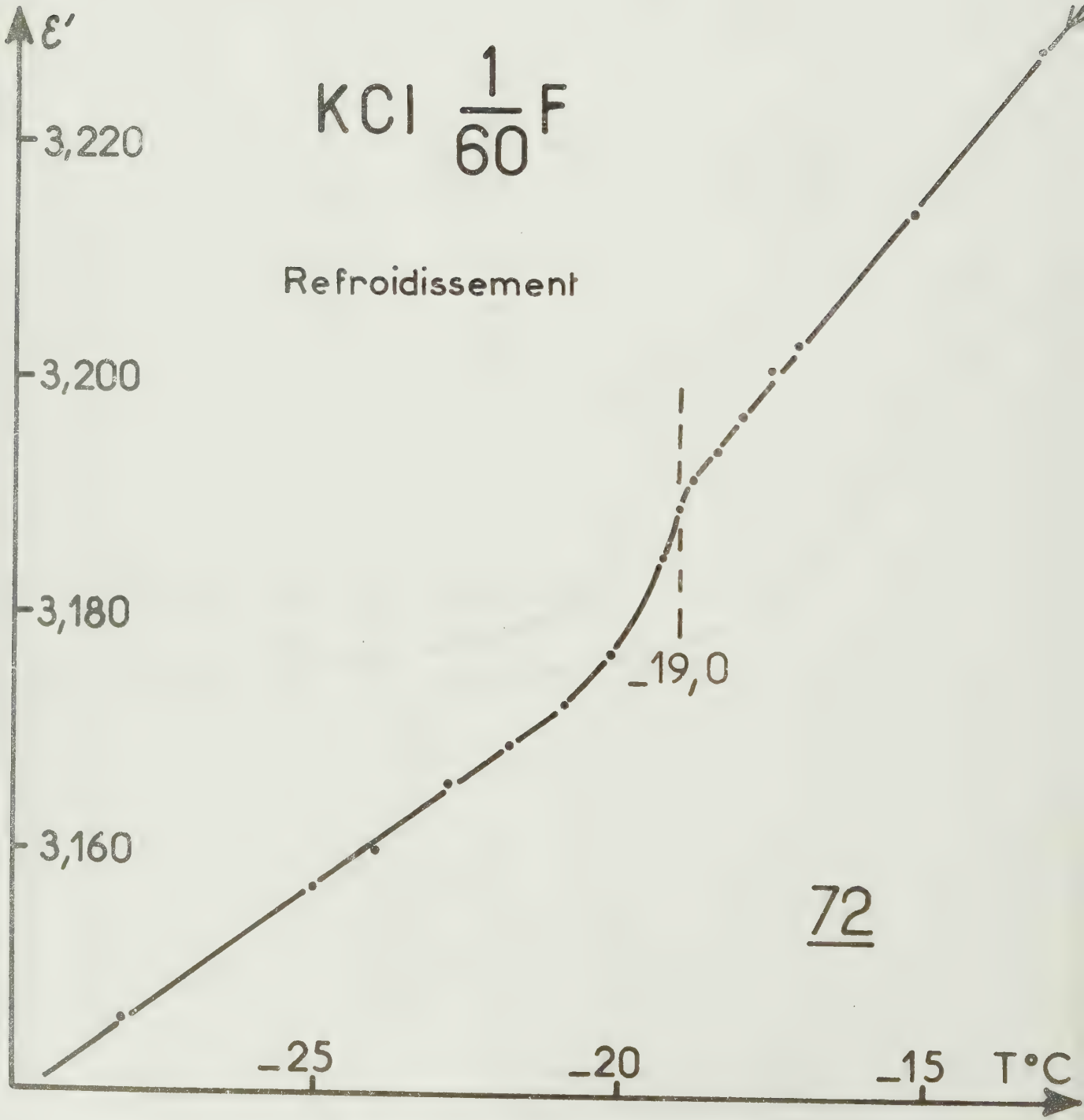
70 . 34 jours

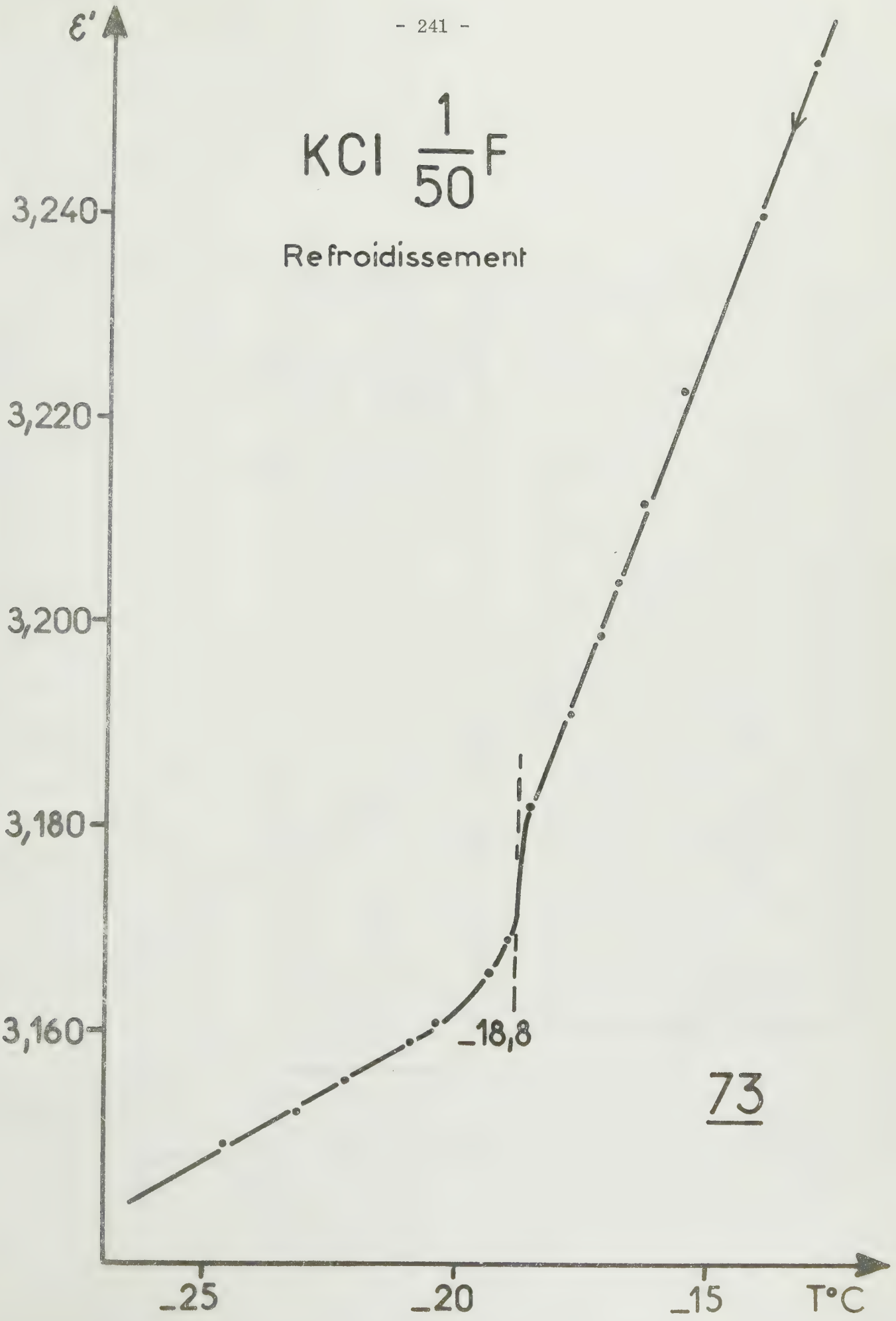
T°C ↗	ε'
-26, 5	3, 088
-26, 6	3, 093
-25, 2	3, 096
-24, 1	3, 098
-23, 2	3, 100
-22, 2	3, 103
-21, 5	3, 104
-20, 8	3, 106
-20, 0	3, 107
-19, 5	3, 109
-18, 9	3, 110
-18, 4	3, 111
-17, 9	3, 112
-17, 5	3, 113
-17, 2	3, 116
-17, 0	3, 117
-16, 7	3, 118
-16, 4	3, 120
-16, 1	3, 121
-15, 3	3, 124
-14, 6	3, 125
-14, 0	3, 126
-12, 9	3, 130
-11, 6	3, 134
-10, 8	3, 137

70 . 45 jours

T°C ↗	ε'
-26, 6	3, 096
-25, 0	3, 096
-24, 0	3, 097
-23, 4	3, 098
-22, 7	3, 099
-21. 7	3, 100
-20, 6	3, 101
-19, 8	3, 102
-18, 6	3, 103
-18, 0	3, 104
-17, 3	3, 104
-16, 6	3, 106
-15. 8	3, 108
-15, 1	3, 110
-14, 4	3, 112
-13, 2	3, 115
-12, 3	3, 117
-11, 2	3, 120
-10, 2	3, 123


ε'
ε''
3,500
3,300
3,100
0,600
0,400
0,200
KCl 7/100 F
Refroidissement
71
-25
-20
-18
-15
-10
T°C


ε'
KCl 1/60 F
Refroidissement
3,220
3,200
3,180
3,160
-19,0
72
-25
-20
-15
T°C


ε'
KCl 1/50 F
Refroidissement
3,240
3,220
3,200
3,180
3,160
-18,8
73
-25
-20
-15
T°C

71

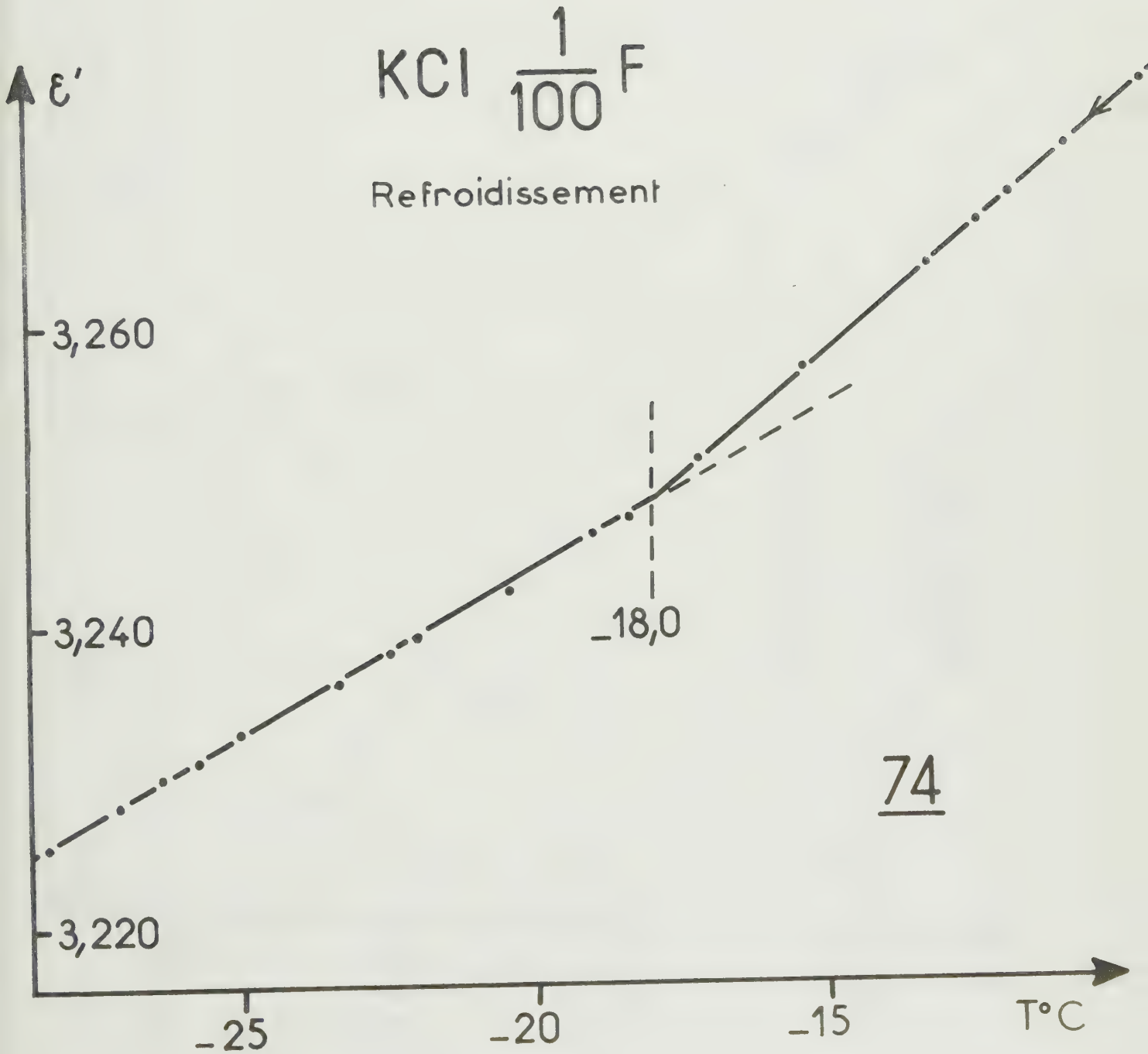
T°C ↘	ε'	ε''
-13,6	3,620	0,605
-14,3	3,605	0,580
-16,0	3,565	0,535
-16,9	3,535	0,505
-18,2	3,480	0,455
-19,2	3,320	0,260
-19,7	3,185	0,009
-21,4	3,180	0,009
-22,8	3,175	0,009

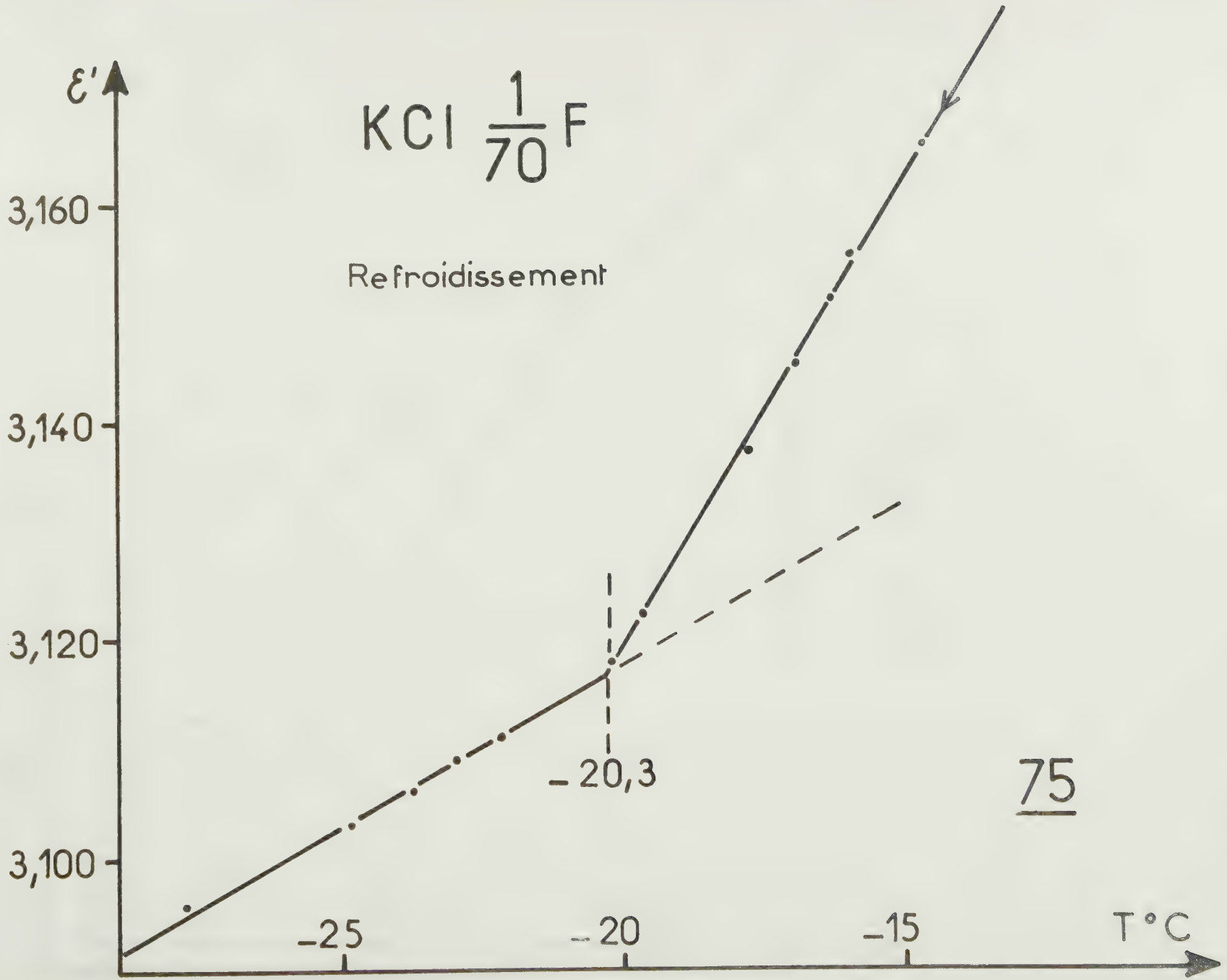
72

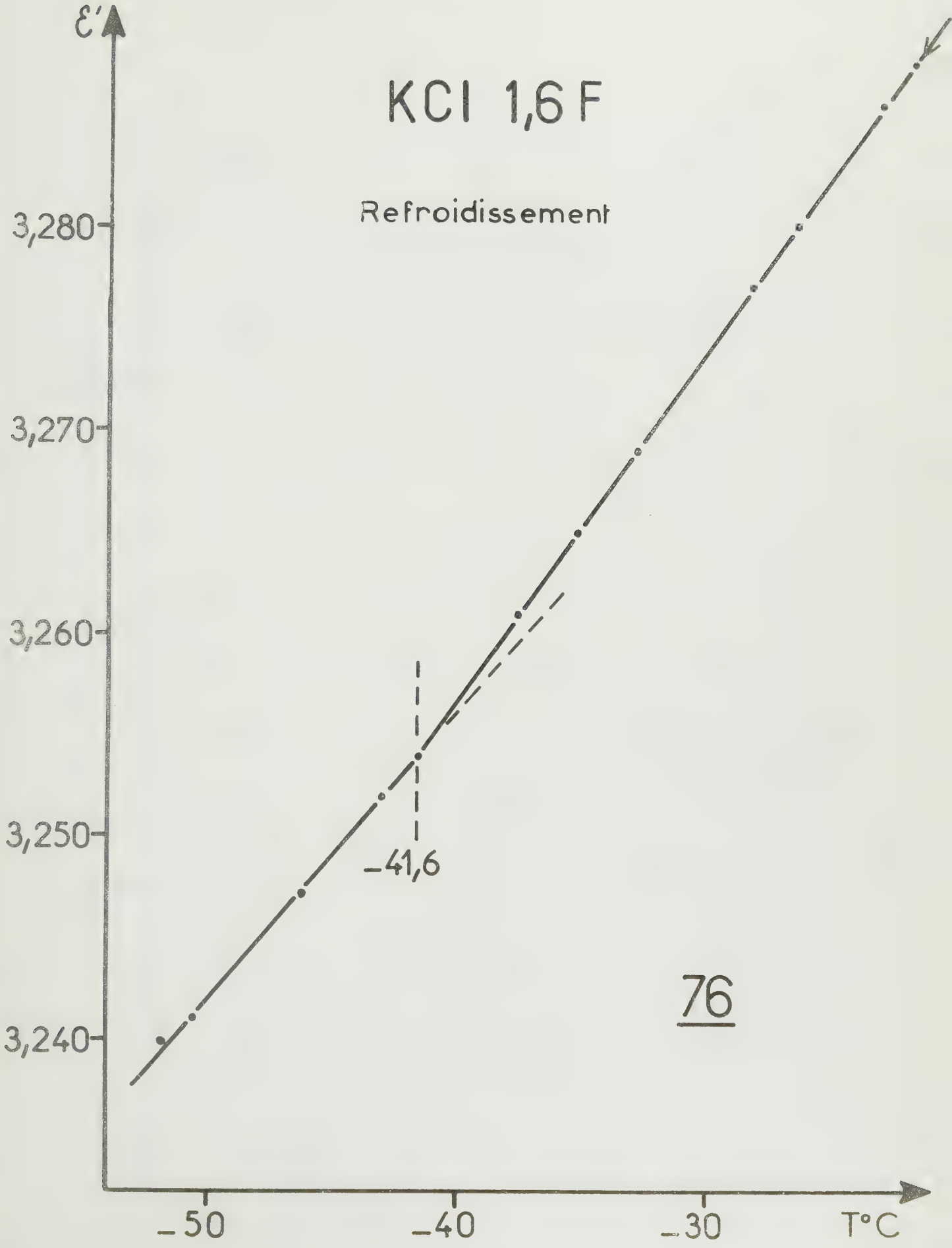
T°C ↘	ε'
-13,2	3,228
-15,2	3,214
-17,1	3,203
-17,5	3,201
-18,0	3,197
-18,4	3,194
-19,0	3,189
-19,3	3,185
-20,2	3,177
-21,8	3,169
-22,8	3,166
-24,0	3,160
-25,0	3,157
-28,2	3,146

73

T°C ↘	ε'
-13,0	3,255
-14,0	3,240
-15,6	3,223
-16,4	3,213
-16,9	3,204
-17,2	3,199
-17,8	3,191
-18,6	3,182
-19,0	3,169
-19,4	3,166
-20,4	3,161
-20,9	3,159
-22,2	3,155
-23,2	3,152
-24,6	3,149


KCl 1/100 F
Refroidissement
ε'
3,260
3,240
3,220
-18,0
74
-25
-20
-15
T°C


KCl 1/70 F
Refroidissement
ε'
3,160
3,140
3,120
3,100
– 20,3
75
–25
– 20
–15
T °C


ε'
KCl 1,6 F
Refroidissement
3,280
3,270
3,260
3,250
3,240
-41,6
76
-50
-40
-30
T°C

74

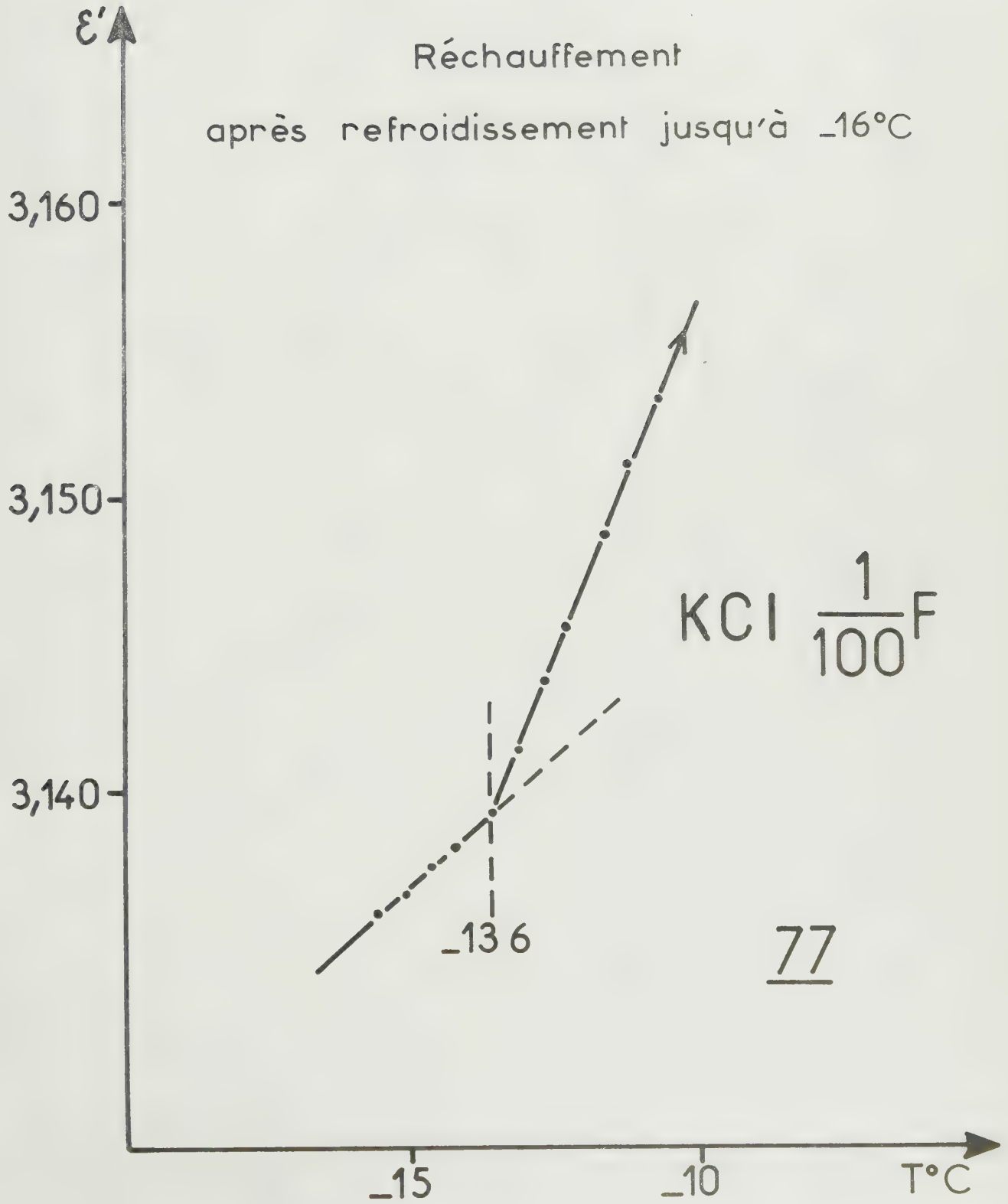
T°C ↘	ε'
- [illegible]	3, 2760
-10, 8	3, 2720
-12. 3	3, 2670
-13. 2	3, 2640
-15, 4	3, 2570
-17, 3	3, 2510
-18. 4	3, 2470
-19, 0	3, 2460
-20. 4	3, 2420
-22. 1	3, 2390
-22, 5	3, 2380
-23, 4	3, 2360
-25, 1	3, 2330
-25, 8	3, 2310
-26, 4	3, 2300
-27, 2	3, 2280
-28, 4	3, 2250

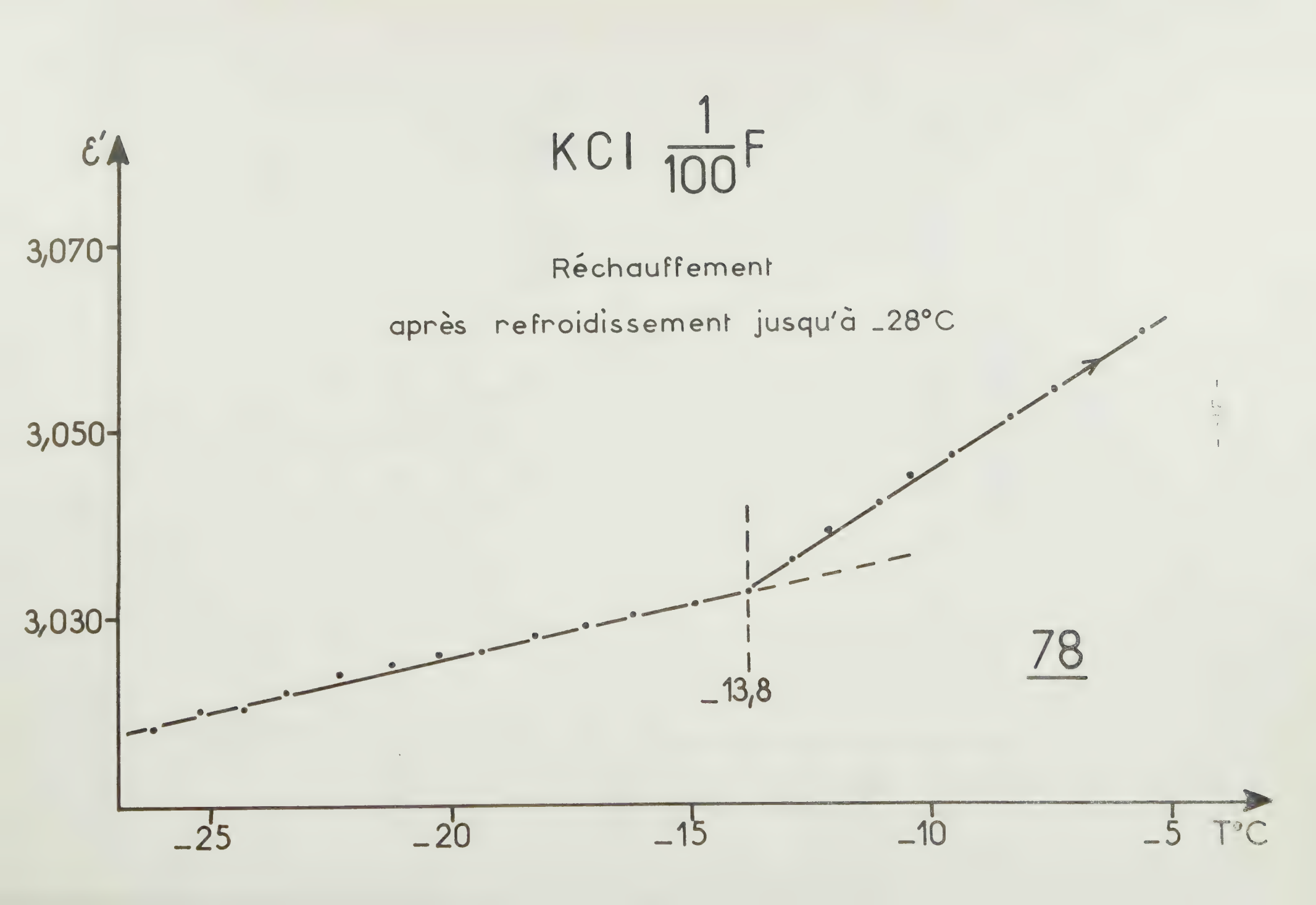
75

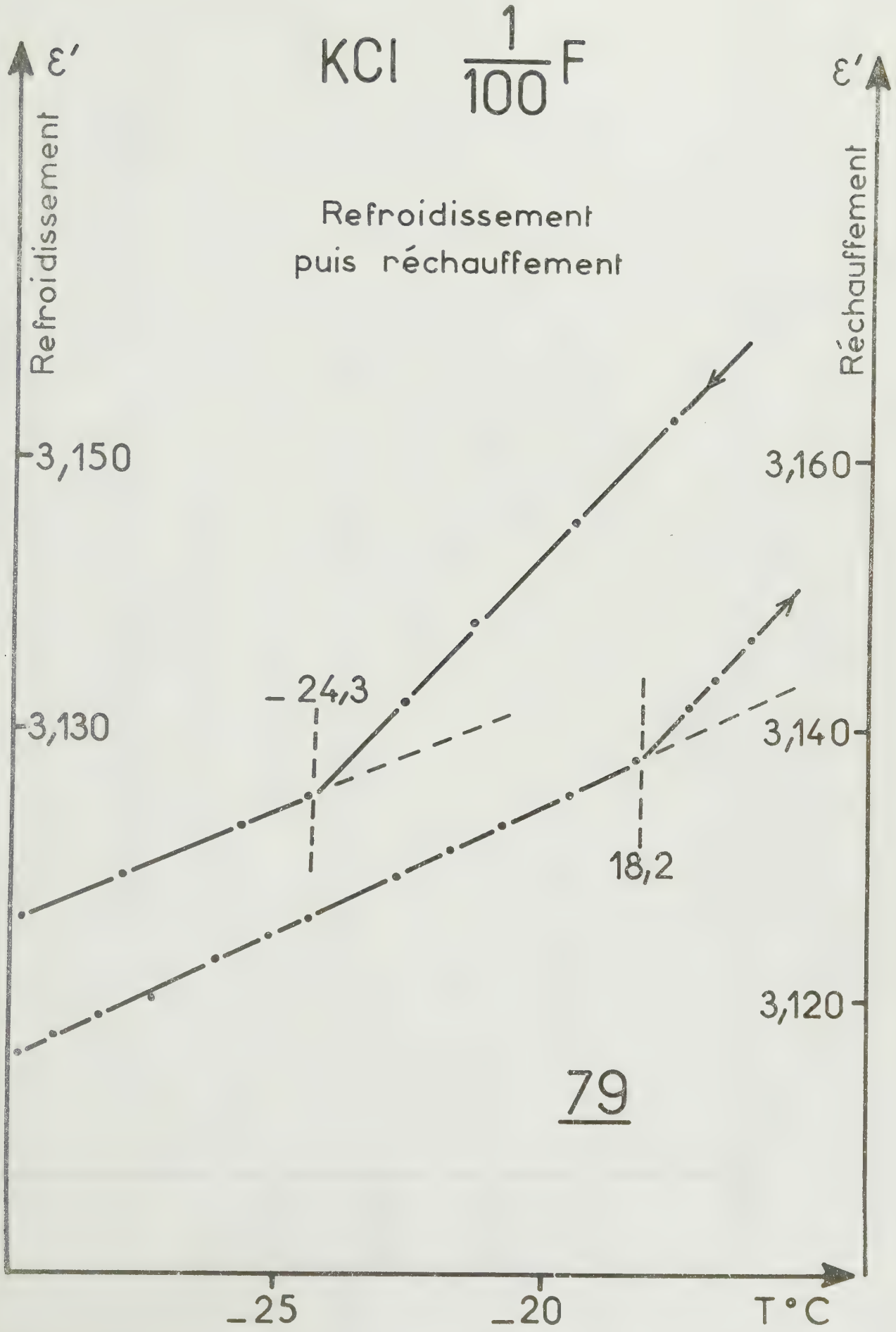
T°C ↘	ε'
-14, 5	3, 165
-15, 8	3, 155
-16, 2	3, 151
-16, 8	3, 145
-17, 7	3, 137
-19, 6	3, 122
-20, 2	3, 118
-22, 2	3, 111
-23, 0	3, 109
-23, 8	3, 106
-24, 9	3, 103
-27, 8	3, 096

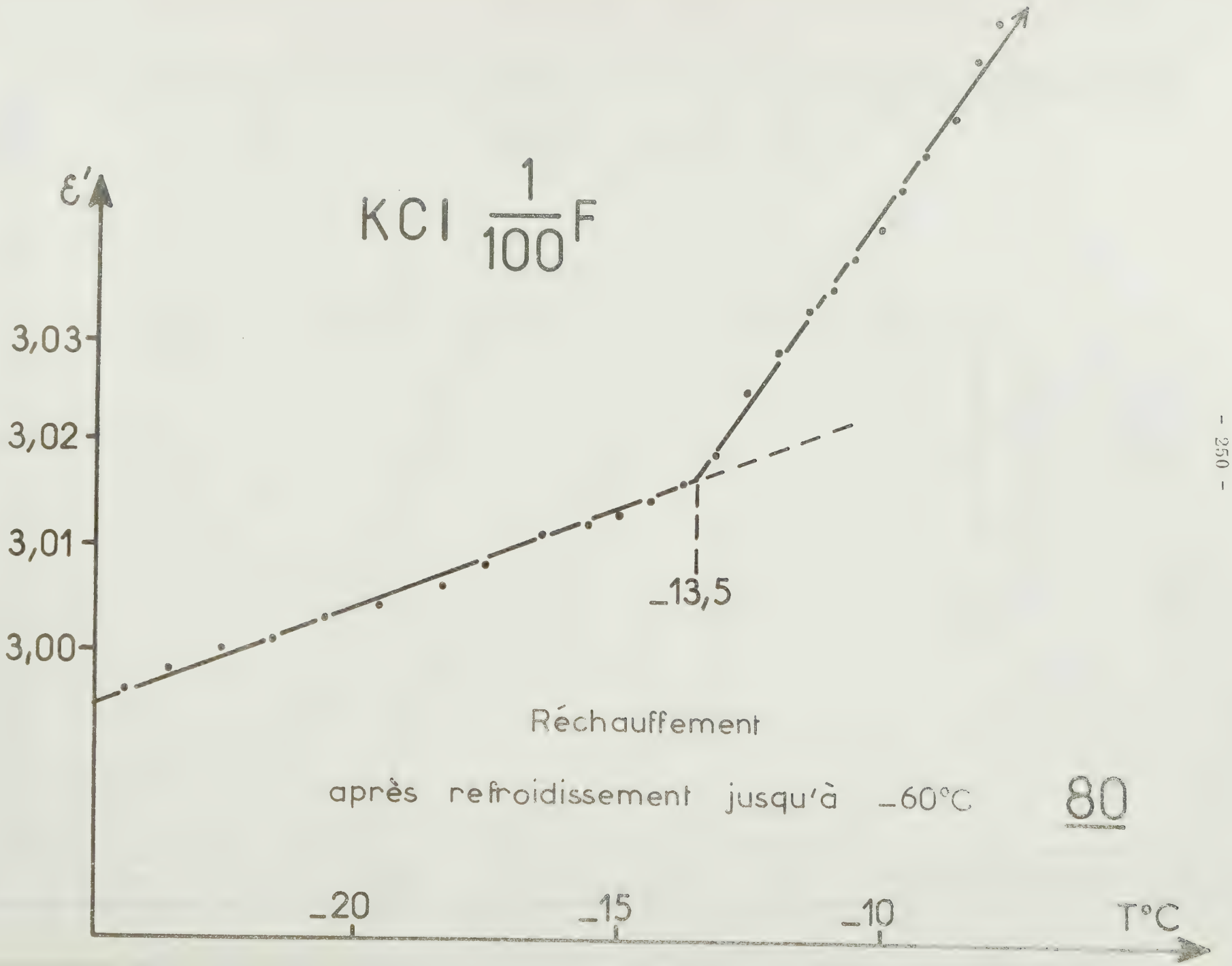
76

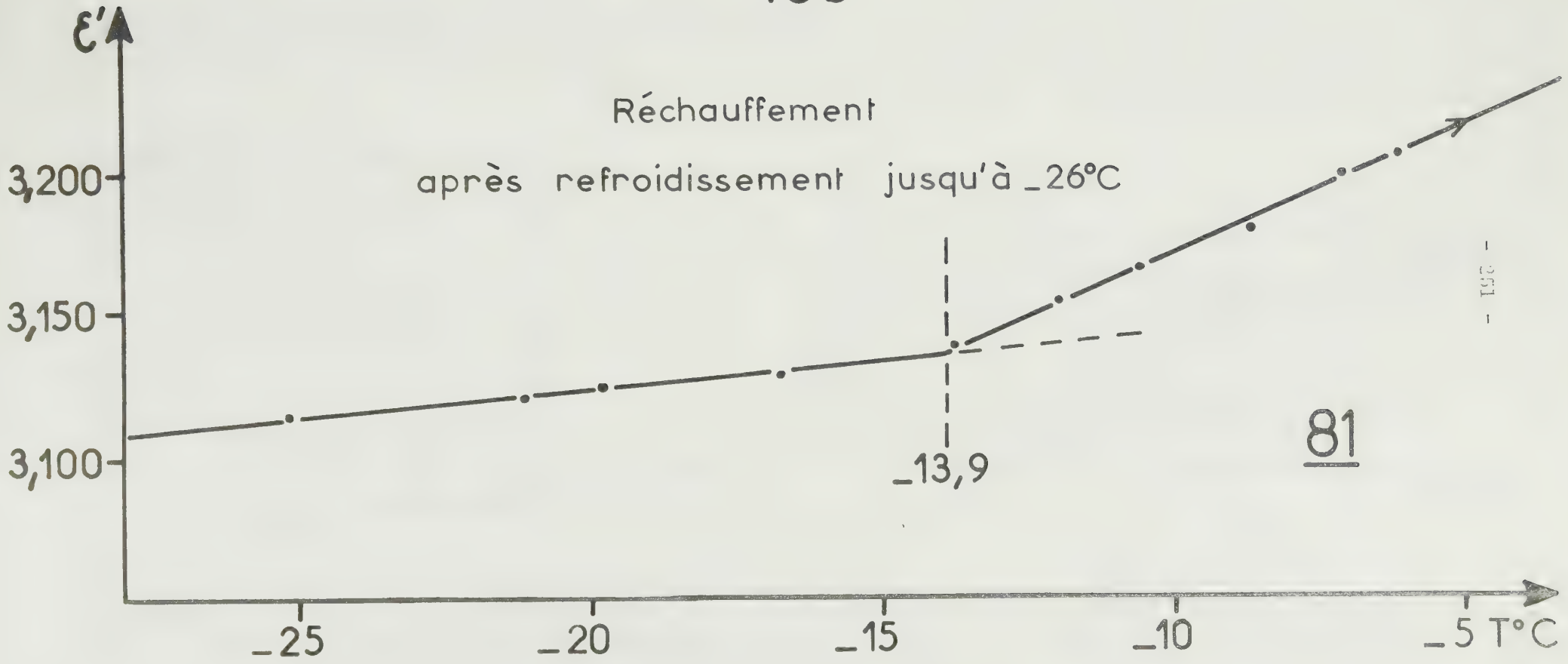
T°C ↘	ε'
-21. 8	3, 288
-23. 1	3. 286
-26. 3	3. 280
-28, 3	3. 277
-32. 8	3. 269
-35, 3	3. 265
-37. 7	3. 261
-41. 6	3. 254
-43, 1	3, 252
-46, 2	3, 247
-50. 6	3, 241
-51, 9	3. 240


ε'
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _16°C
3,160
3,150
3,140
KCl 1/100 F
_136
77
_15
_10
T°C


KCl 1/100 F
ε'
3,070
3,050
3,030
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _28°C
_13,8
78
_25
_20
_15
_10
_5
T°C


KCl 1/100 F
ε'
Refroidissement
ε'
Réchauffement
Refroidissement
puis réchauffement
3,150
3,130
3,160
3,140
3,120
- 24,3
18,2
79
-25
-20
T°C


KCl 1/100 F
ε'
3,03
3,02
3,01
3,00
-13,5
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à -60°C
80
-20
-15
-10
T°C


KCl 1/100 F
ε'
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _26°C
3,200
3,150
3,100
_13,9
81
_25
_20
_15
_10
_5 T°C

77

T°C ↗	ε'
-15,6	3,1360
-15,1	3,1365
-14,7	3,1375
-14,3	3,1381
-13,6	3,1393
-13,2	3,1414
-12,7	3,1439
-12,3	3,1456
-11,6	3,1487
-11,2	3,1512
-10,7	3,1533

78

T°C ↗	ε'
-26,3	3,018
-25,3	3,020
-24,4	3,020
-23,5	3,022
-22,4	3,024
-21,3	3,025
-20,3	3,026
-19,4	3,026
-18,3	3,028
-17,2	3,029
-16,2	3,030
-14,9	3,031
-13,8	3,032
-12,9	3,036
-12,1	3,039
-11,0	3,042
-10,4	3,045
- 9,5	3,047
- 8,3	3,051
- 7,3	3,054
- 5,5	3,060

79

T°C ↘	ε'
-17,7	3,1550
-19,7	3,1450
-21,1	3,1380
-22,7	3,1320
-24,5	3,1250
-25,8	3,1230
-28,0	3,1190
-29,9	3,1160

80

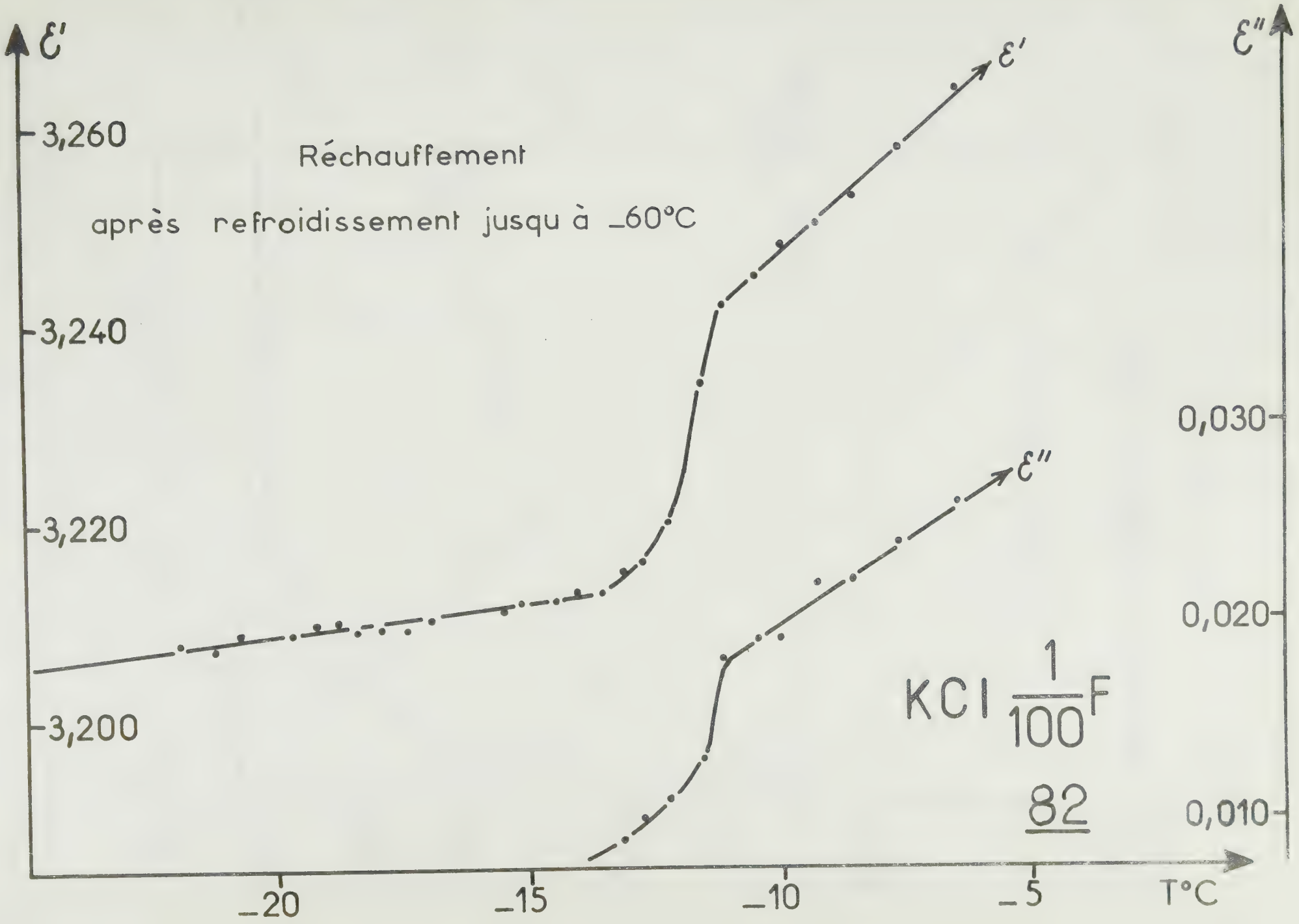
T°C ↗	ε'
-25,0	2,994
-24,4	2,996
-23,6	2,998
-22,6	3,000
-21,6	3,001
-20,6	3,003
-19,6	3,004
-18,4	3,006
-17,6	3,008
-16,5	3,011
-15,6	3,012
-15,0	3,013
-14,4	3,014
-13,8	3,016
-13,2	3,019
-12,6	3,025
-12,0	3,029
-11,4	3,033
-10,9	3,035
-10,5	3,038
-10,0	3,041
- 9,6	3,045
- 9,2	3,048
- 8,6	3,052
- 8,2	3,058
- 7,8	3,062

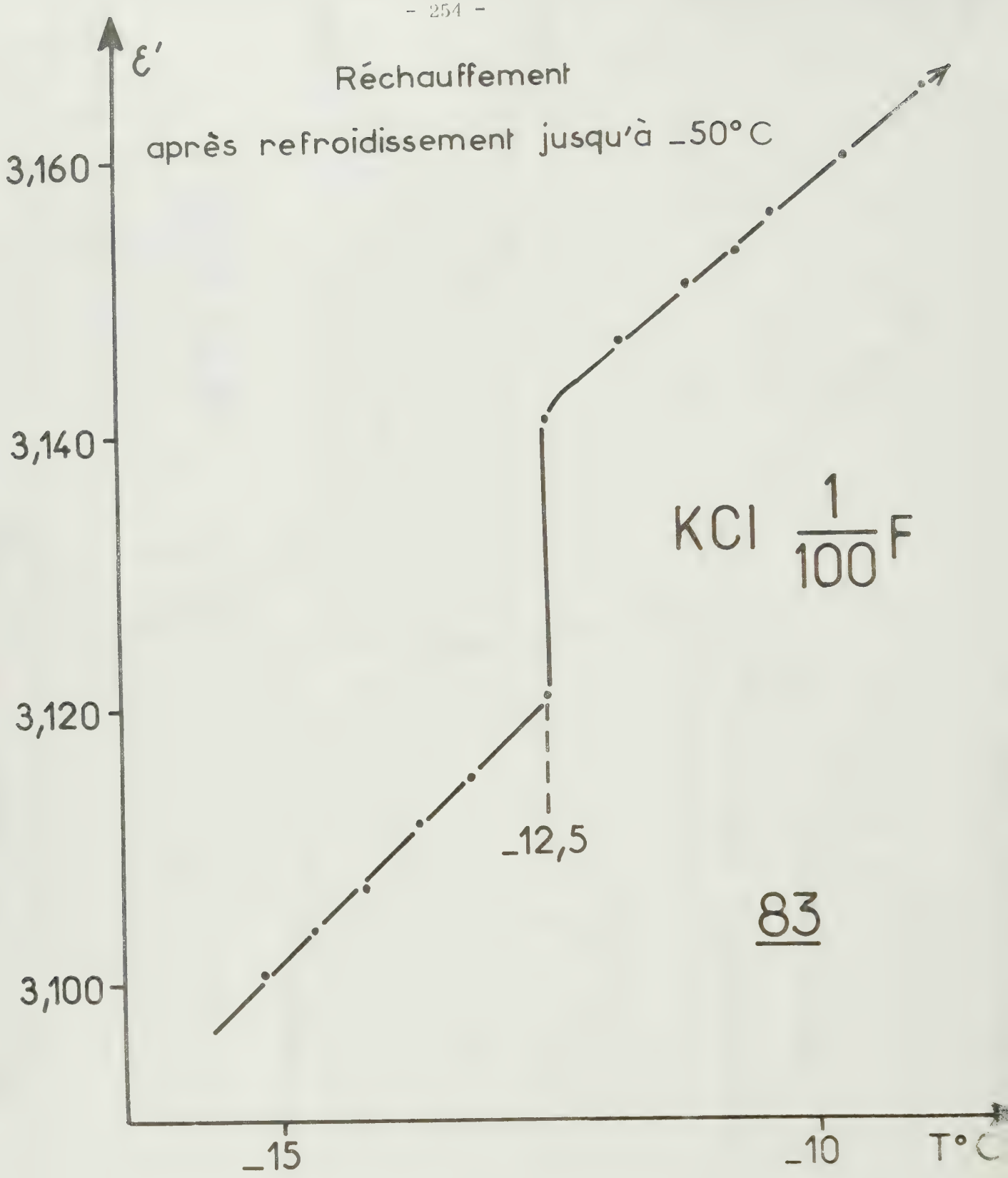
81

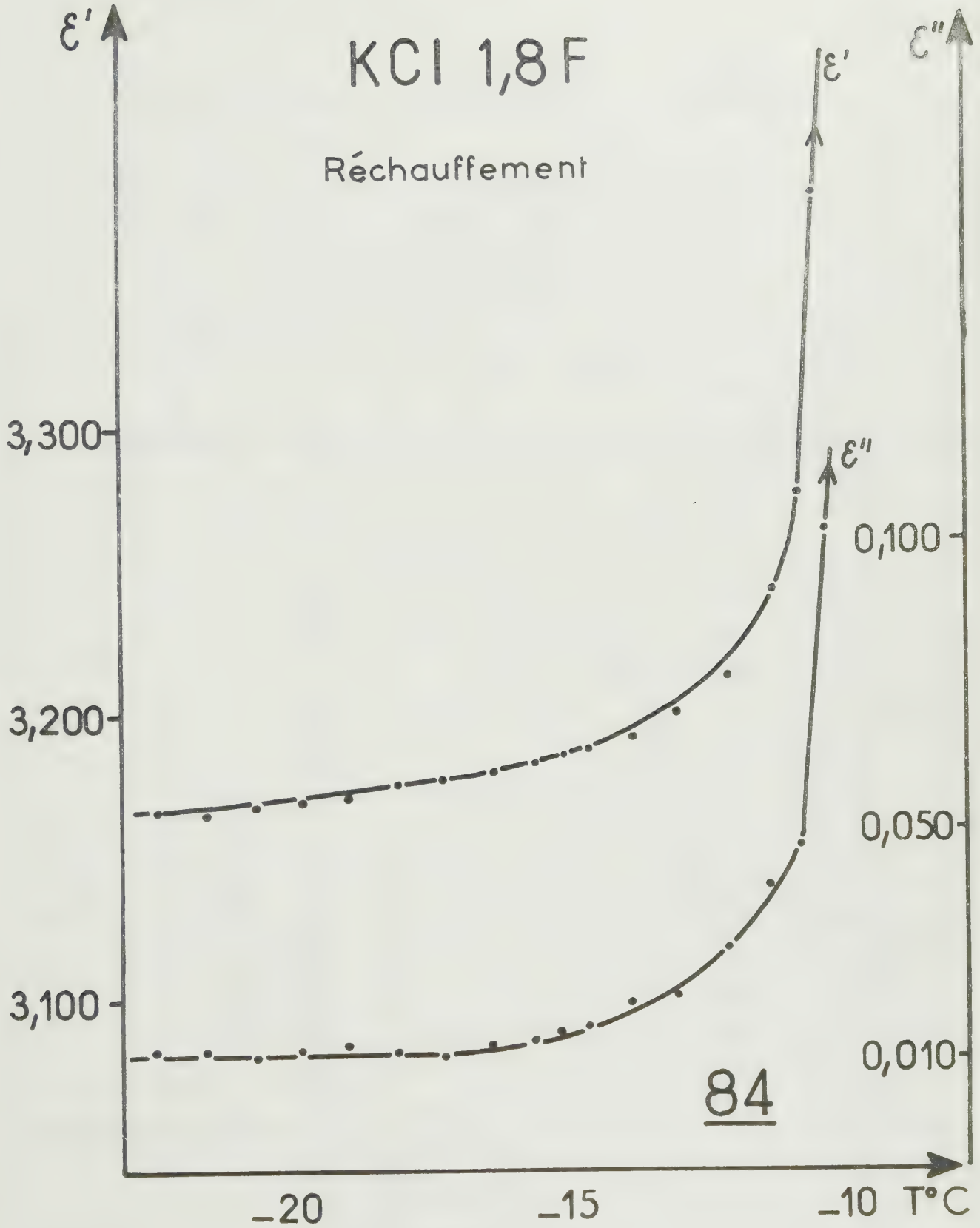
T°C ↗	ε'	ε''
-25,2	3,115	0,022
-21,2	3,120	0,022
-19,8	3,124	0,021
-18,3	3,126	0,022
-16,7	3,128	0,021
-13,8	3,140	0,023
-12,0	3,156	0,032
-10,6	3,166	0,036
- 8,7	3,179	0,041
- 7,1	3,200	0,050
- 6,2	3,206	0,052

79

T°C ↗	ε'
-29,9	3,1160
-29,3	3,1175
-28,4	3,1190
-27,4	3,1200
-26,2	3,1230
-25,2	3,1245
-24,5	3,1253
-22,8	3,1287
-21,8	3,1306
-20,9	3,1325
-19,6	3,1346
-18,3	3,1379
-17,3	3,1420
-16,8	3,1440
-16,1	3,1470


ε'
ε''
3,260
3,240
3,220
3,200
0,030
0,020
0,010
Réchauffement
après refroidissement jusqu à _60°C
ε'
ε''
KCl 1/100 F
82
_20
_15
_10
_5
T°C


ε'
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à -50° C
3,160
3,140
3,120
3,100
KCl 1/100 F
-12,5
83
-15
-10
T° C


KCl 1,8 F
Réchauffement
ε'
ε''
ε'
ε''
3,300
3,200
3,100
0,100
0,050
0,010
84
-20
-15
-10
T°C

82

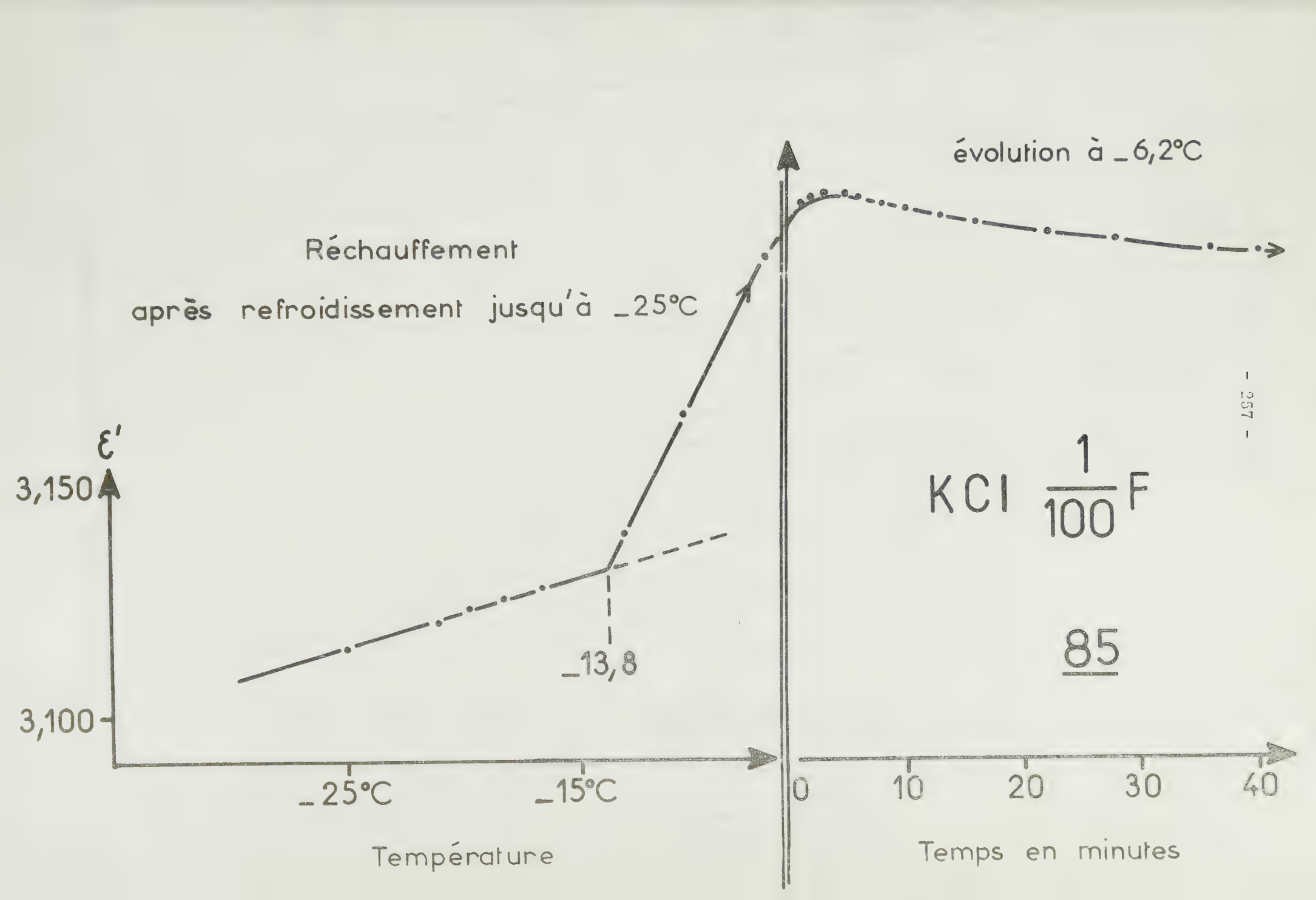
T°C ↗	ε'	ε''
-25,0	3,206	0,007
-22,0	3,208	0,007
-21,3	3,207	0,007
-20,8	3,209	0,007
-19,8	3,209	0,007
-19,3	3,210	0,007
-18,9	3,210	0,007
-18,5	3,209	0,007
-18,0	3,209	0,007
-17,5	3,209	0,007
-17,0	3,210	0,007
-15,6	3,211	0,007
-15,2	3,212	0,007
-14,5	3,212	0,007
-14,1	3,213	0,007
-13,6	3,213	0,007
-13,2	3,215	0,009
-12,8	3,216	0,010
-12,3	3,220	0,011
-11,6	3,234	0,013
-11,2	3,242	0,018
-10,5	3,245	0,019
-10,0	3,248	0,019
- 9,3	3,250	0,022
- 8,6	3,253	0,022
- 7,7	3,258	0,024
- 6,5	3,264	0,026

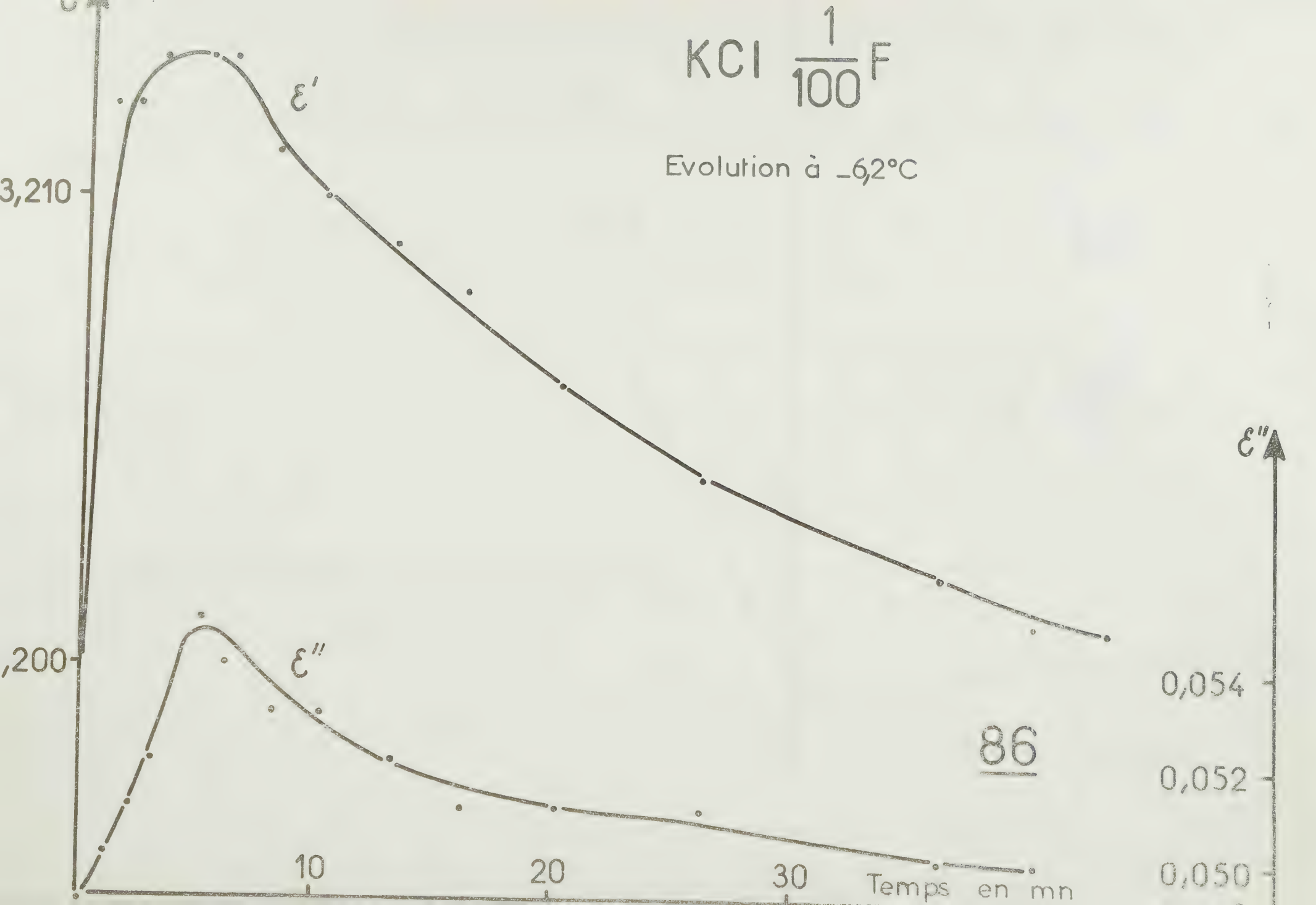
83

T°C ↗	ε'
-15,2	3,1010
-14,7	3,1040
-14,2	3,1070
-13,7	3,1120
-13,2	3,1150
-12,5	3,1210
-12,5	3,1410
-11,8	3,1470
-11,2	3,1510
-10,7	3,1530
-10,4	3,1560
- 9,7	3,1600
- 9,0	3,1650

84

T°C ↗	ε'	ε''
-22,5	3,166	0,011
-21,6	3,165	0,011
-20,7	3,168	0,010
-19,9	3,169	0,011
-19,1	3,171	0,012
-18,2	3,176	0,011
-17,4	3,177	0,010
-16,5	3,180	0,012
-15,7	3,183	0,013
-15,3	3,186	0,014
-14,8	3,188	0,015
-14,0	3,192	0,019
-13,2	3,200	0,021
-12,3	3,213	0,029
-11,5	3,243	0,040
-11,0	3,276	0,047
-10,7	3,382	0,102


évolution à _6,2°C
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _25°C
ε'
3,150
3,100
_13,8
_25°C
_15°C
Température
0
10
20
30
40
Temps en minutes
KCl 1/100 F
85

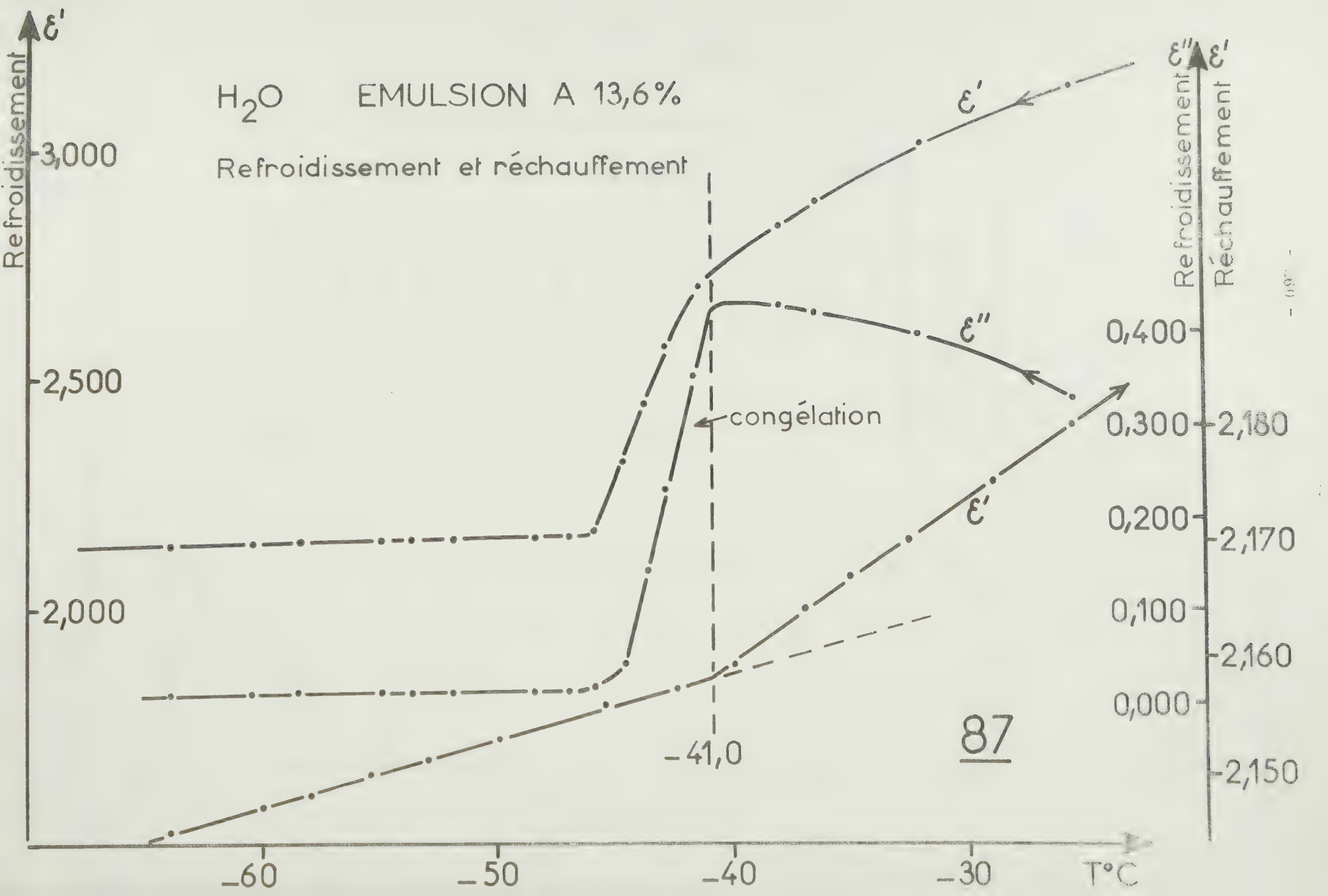

KCl 1/100 F
Evolution à -6,2°C
ε'
ε''
3,210
,200
0,054
0,052
0,050
10
20
30
Temps en mn
86

85

T°C	ε'
-25, 2	3, 200
-21, 2	3, 120
-19, 8	3, 124
-18, 3	3, 126
-16, 7	3, 128
-13, 2	3, 140
-12, 0	3, 152
-10, 6	3, 166
- 8, 7	3, 182
- 7, 1	3, 200
- 6, 2	3, 212

86

T -6, 2°C		
Temps en minutes	ε'	ε''
0	3, 200	0, 049
1	3, 212	0, 050
2	3, 212	0, 051
3	3, 213	0, 052
5	3, 213	0, 055
6	3, 213	0, 054
8	3, 211	0, 053
10	3, 210	0, 053
13	3, 209	0, 052
16	3, 208	0, 051
20	3, 206	0, 051
26	3, 204	0, 051
36	3, 202	0, 050
40	3, 201	0, 050

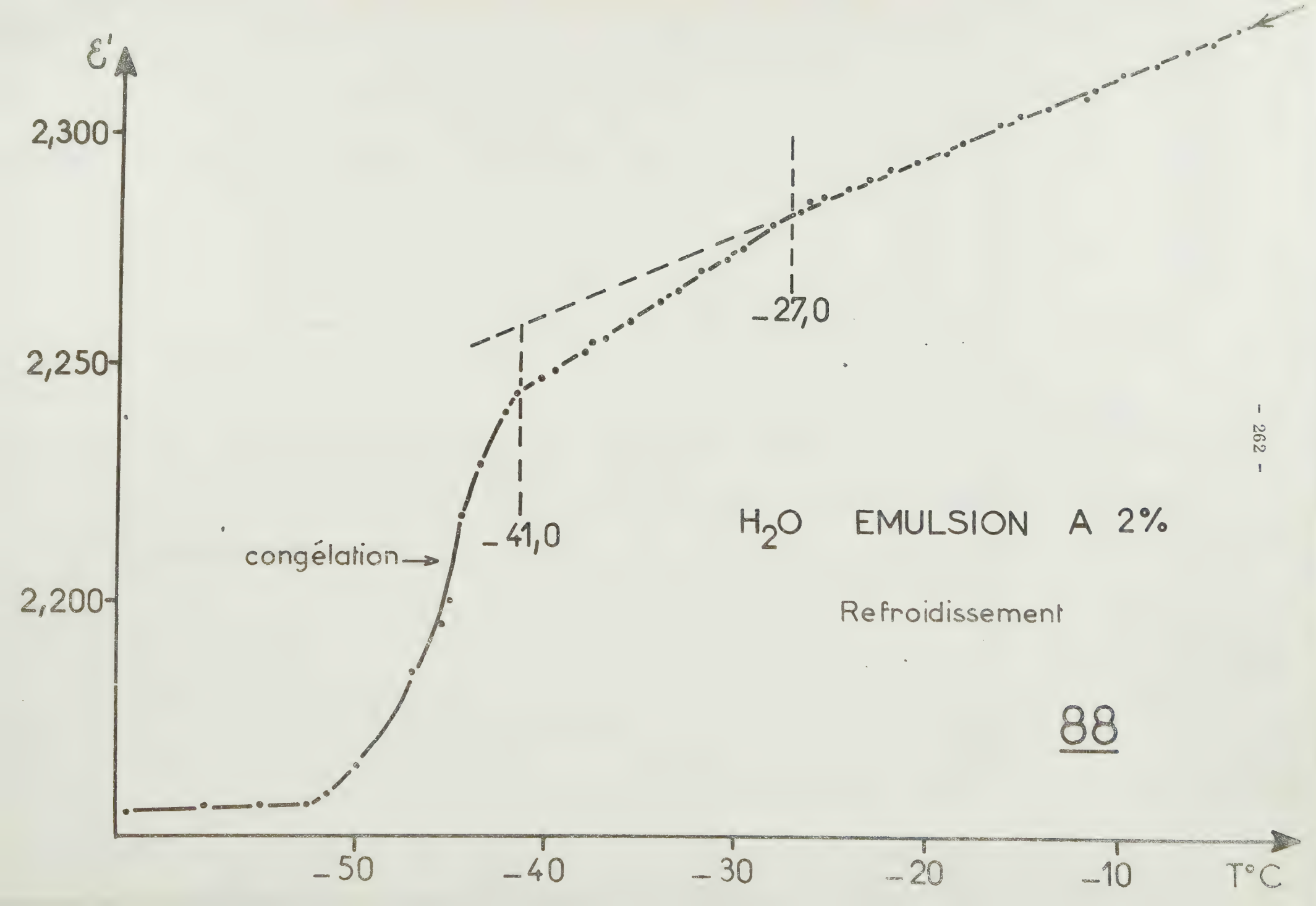

ε'
Refroidissement
H2O EMULSION A 13,6%
Refroidissement et réchauffement
3,000
2,500
2,000
ε'
ε''
congélation
ε'
ε''
Refroidissement
Réchauffement
ε'
0,400
0,300
0,200
0,100
0,000
2,180
2,170
2,160
2,150
87
-41,0
-60
-50
-40
-30
T°C

87

T°C ↘	ε'	ε''
-25,6	3,130	0,330
-32,0	3,010	0,400
-36,5	2,880	0,420
-38,0	2,830	0,430
-41,5	2,700	0,350
-43,0	2,570	0,230
-43,7	2,440	0,140
-44,6	2,320	0,040
-46,0	2,170	0,020
-47,0	2,160	0,010
-48,5	2,153	0,010
-50,0	2,152	0,010
-52,0	2,151	0,010
-53,7	2,150	0,010
-55,0	2,149	0,010
-58,5	2,147	0,010
-60,5	2,145	0,010
-64,0	2,144	0,010

87

T°C ↗	ε'
-64,0	2,145
-60,0	2,147
-58,0	2,148
-55,5	2,150
-53,0	2,151
-50,0	2,153
-45,5	2,156
-42,3	2,157
-40,0	2,159
-37,0	2,164
-35,0	2,167
-32,5	2,170
-29,0	2,175
-25,6	2,180

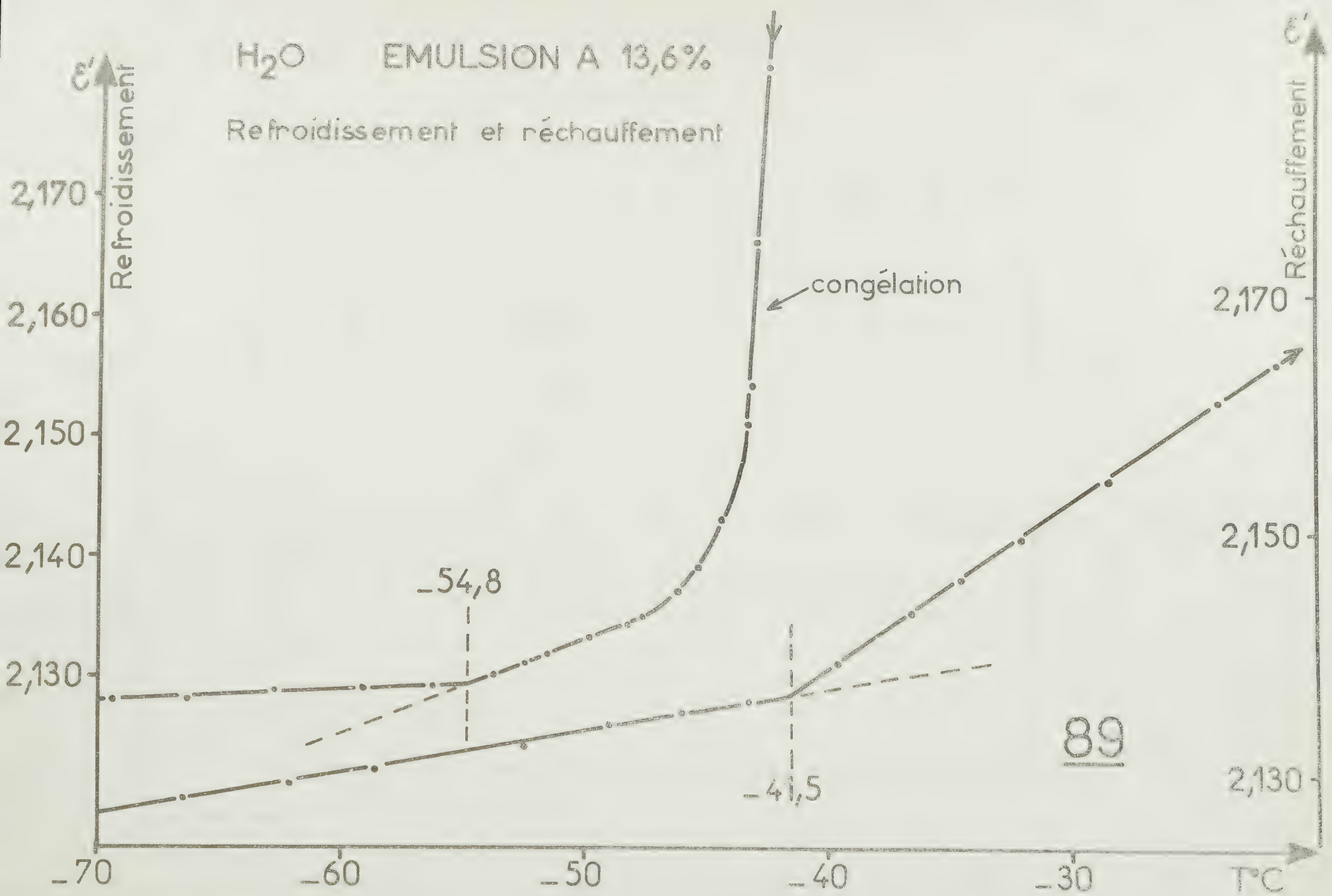

ε'
2,300
2,250
2,200
congélation
-41,0
-27,0
H2O EMULSION A 2%
Refroidissement
88
-50
-40
-30
-20
-10
T°C

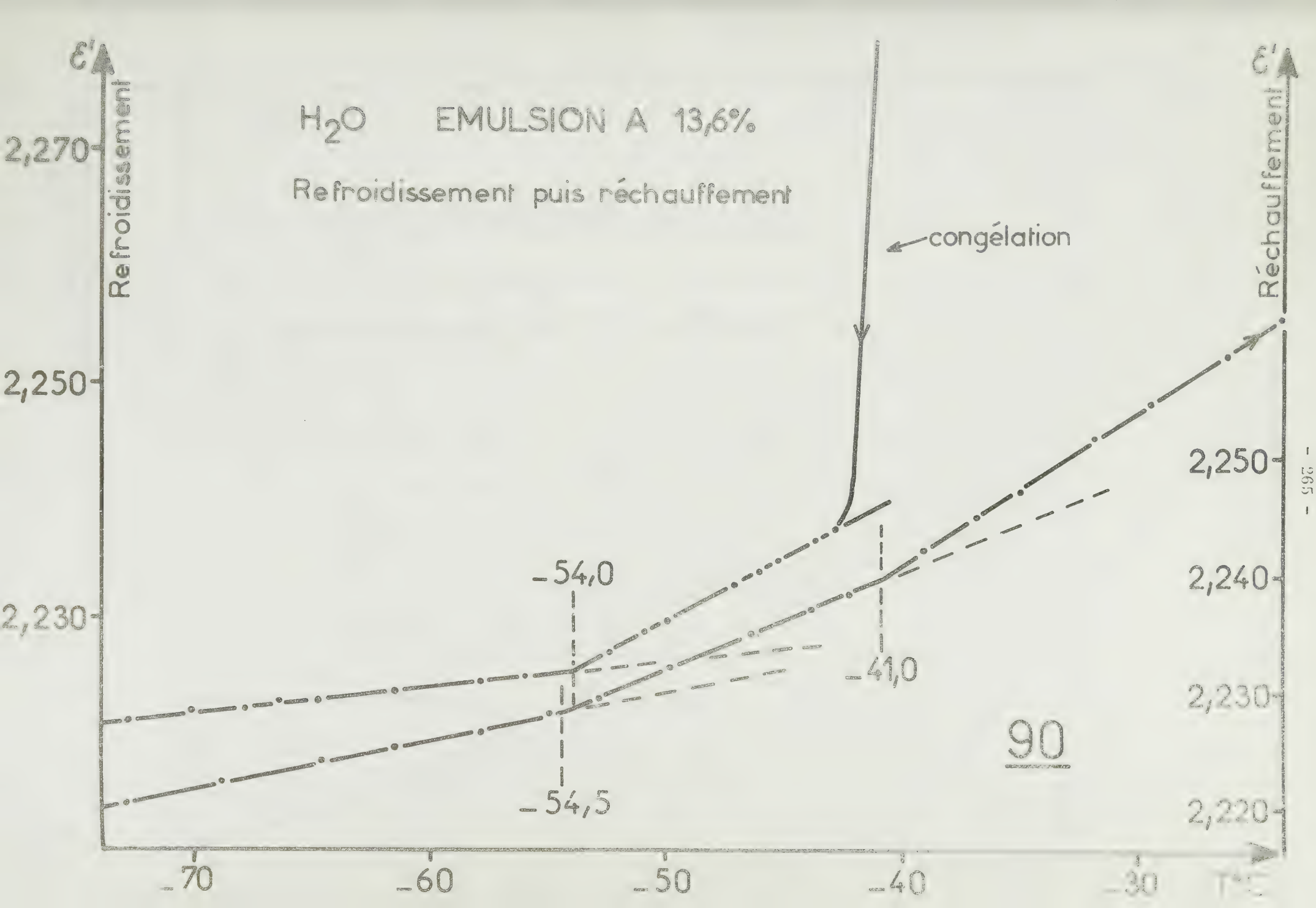
88

T°C ↘	ε'
- 3,5	2,323
- 4,8	2,320
- 6,2	2,318
- 7,7	2,315
- 9,5	2,313
-11,0	2,310
-11,5	2,308
-13,5	2,306
-15,0	2,304
-16,0	2,302
-18,0	2,298
-18,7	2,296
-20,3	2,294
-21,7	2,292
-22,7	2,290
-24,0	2,288
-25,2	2,286
-26,5	2,283
-28,0	2,280
-29,5	2,275
-30,5	2,273

88

T°C ↘	ε'
-31,7	2,270
-33,0	2,266
-34,0	2,264
-35,5	2,259
-36,7	2,256
-37,5	2,255
-38,0	2,253
-39,5	2,249
-40,2	2,247
-41,5	2,244
-42,0	2,240
-43,5	2,229
-44,5	2,218
-45,0	2,200
-45,6	2,195
-47,0	2,185
-50,0	2,165
-51,5	2,159
-52,7	2,157
-55,0	2,157
-58,0	2,156
-62,0	2,155


H2O EMULSION A 13,6%
Refroidissement et réchauffement
ε'
Refroidissement
2,170
2,160
2,150
2,140
2,130
congélation
-54,8
-41,5
89
Réchauffement
ε'
2,170
2,150
2,130
-70
-60
-50
-40
-30
T°C


ε'
Refroidissement
2,270
2,250
2,230
H2O EMULSION A 13,6%
Refroidissement puis réchauffement
congélation
ε'
Réchauffement
2,250
2,240
2,230
2,220
-54,0
-41,0
-54,5
90
-70
-60
-50
-40
-30
T°C

89

T°C ↘	ε'
-42, 4	2, 181
-43, 0	2, 166
-43, 0	2, 154
-43, 3	2, 151
-44, 5	2, 143
-45, 4	2, 139
-46, 3	2, 137
-47, 7	2, 135
-48, 2	2, 134
-49, 9	2, 133
-51, 6	2, 132
-52, 5	2, 131
-53, 7	2, 130
-56, 2	2, 129
-59, 2	2, 129
-62, 9	2, 129
-66, 5	2, 128
-69, 0	2, 128

89

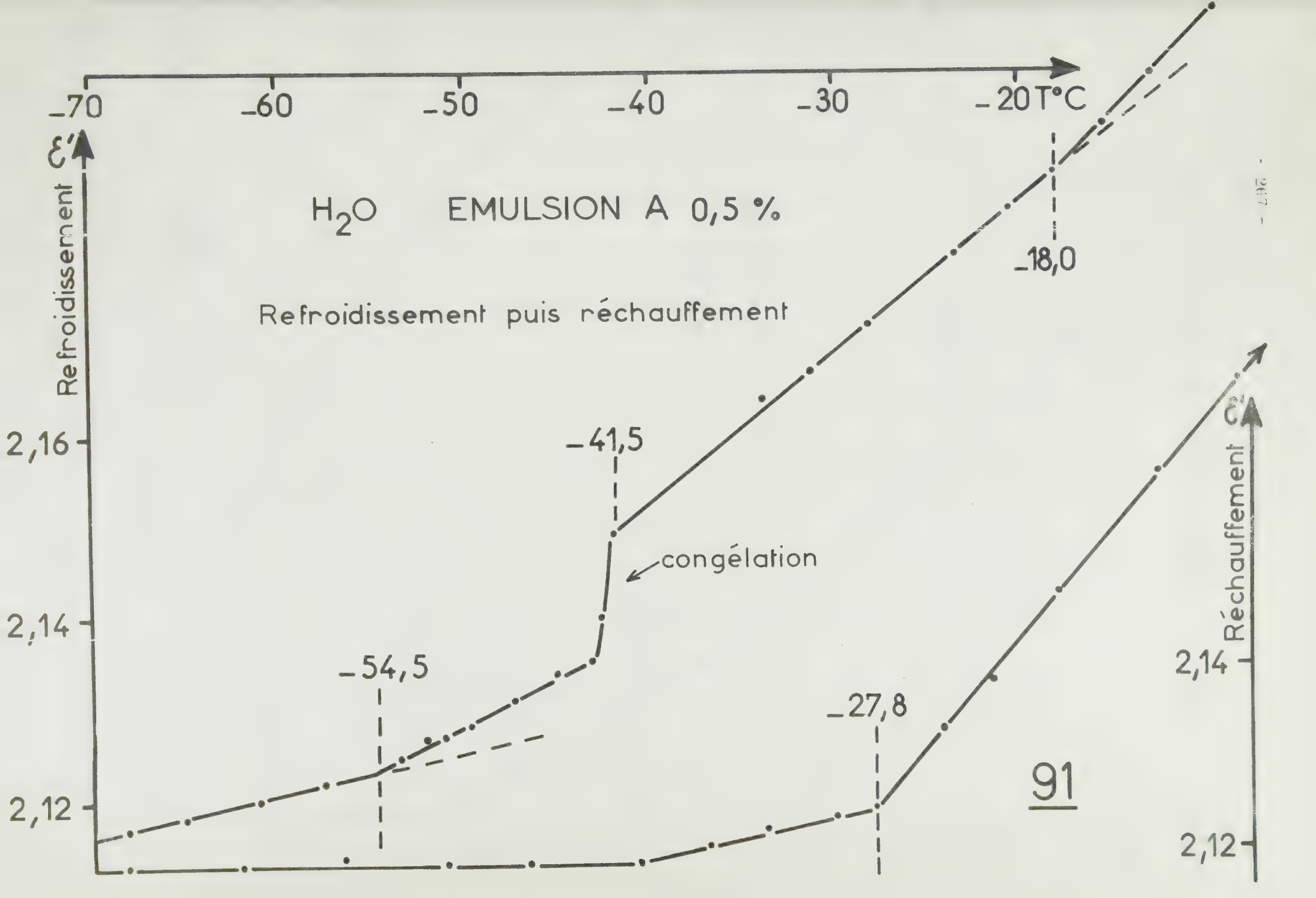
T°C ↗	ε'
-66, 5	2, 128
-62, 2	2, 129
-58, 6	2, 130
-52, 5	2, 132
-49, 0	2, 134
-46, 0	2, 135
-43, 2	2, 136
-39, 6	2, 139
-36, 5	2, 143
-35, 0	2, 146
-32, 0	2, 149
-28, 5	2, 154
-24, 0	2, 161
-21, 7	2, 164

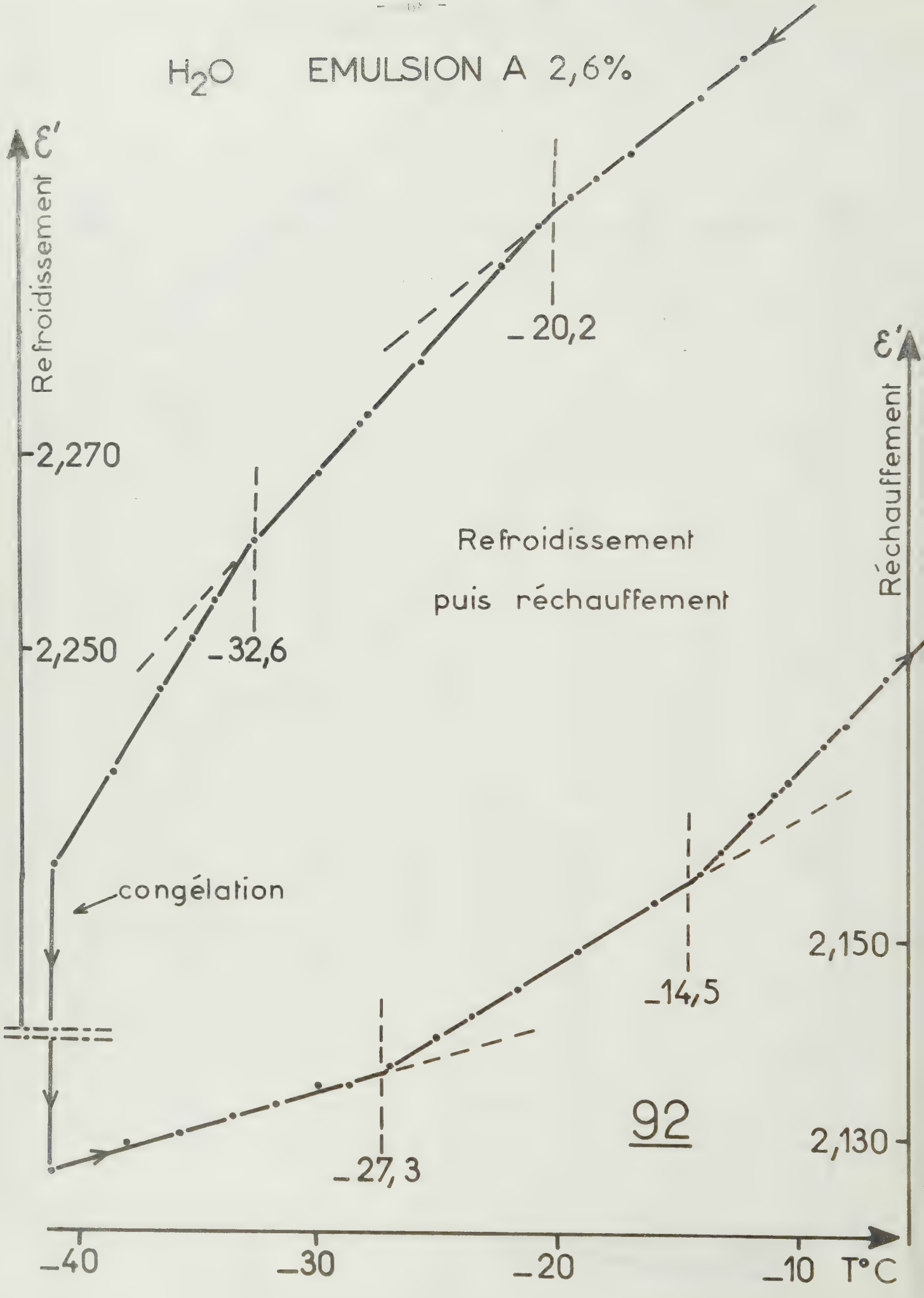
90

T°C ↘	ε'
-41, 5	2, 381
-43, 0	2, 238
-43, 8	2, 237
-45, 4	2, 235
-46, 2	2, 234
-47, 2	2, 233
-50, 0	2, 230
-51, 0	2, 229
-52, 5	2, 227
-56, 0	2, 225
-58, 0	2, 225
-61, 6	2, 224
-64, 6	2, 223
-66, 5	2, 223
-68, 0	2, 222
-70, 2	2, 222
-73, 0	2, 221

90

T°C ↗	ε'
-72, 0	2, 220
-68, 9	2, 222
-64, 7	2, 224
-61, 5	2, 225
-58, 0	2, 226
-55, 0	2, 228
-53, 0	2, 229
-50, 0	2, 232
-46, 5	2, 235
-44, 0	2, 237
-42, 3	2, 238
-39, 3	2, 242
-37, 0	2, 245
-35, 0	2, 247
-32, 0	2, 252
-29, 6	2, 255
-26, 5	2, 259
-24, 0	2, 262


-70
-60
-50
-40
-30
-20 T°C
ε'
Refroidissement
H2O EMULSION A 0,5 %
Refroidissement puis réchauffement
-18,0
-41,5
congélation
-54,5
-27,8
2,16
2,14
2,12
Réchauffement
91


H_2O EMULSION A 2,6%
ε'
Refroidissement
2,270
2,250
-20,2
-32,6
Refroidissement
puis réchauffement
congélation
ε'
Réchauffement
2,150
2,130
-14,5
-27,3
92
-40
-30
-20
-10
T°C

91

T°C ↘	ε'
- 9,5	2,207
-13,0	2,200
-15,5	2,194
-18,0	2,189
-20,5	2,185
-23,5	2,180
-28,0	2,172
-31,2	2,167
-41,5	2,149
-42,5	2,140
-43,0	2,135
-45,0	2,134
-47,2	2,131
-49,5	2,128
-51,0	2,127
-52,0	2,127
-53,5	2,125
-57,5	2,122
-61,0	2,120
-65,0	2,118
-68,2	2,117

91

T°C ↗	ε'
-68,2	2,118
-62,0	2,118
-56,5	2,119
-51,0	2,118
-46,5	2,118
-40,6	2,118
-36,8	2,120
-33,7	2,122
-30,0	2,123
-27,8	2,124
-24,2	2,133
-21,5	2,138
-18,0	2,148
-12,5	2,161
- 9,0	2,171

92

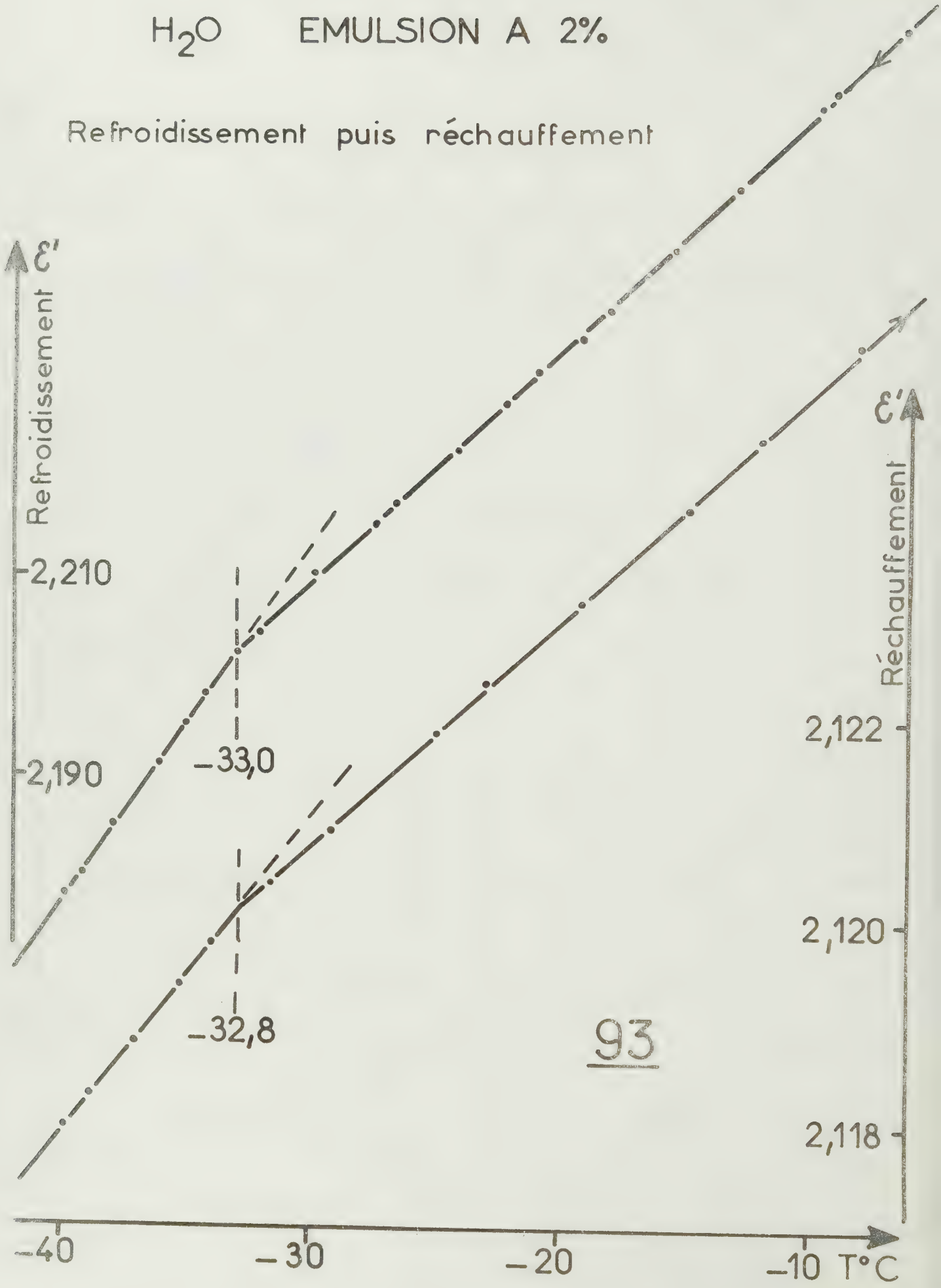
T°C ↘	ε'
-12,5	2,310
-14,2	2,306
-17,0	2,300
-18,5	2,298
-19,5	2,296
-20,8	2,293
-22,3	2,289
-24,2	2,283
-25,7	2,279
-28,0	2,274
-28,3	2,273
-29,9	2,268
-32,6	2,261
-34,3	2,255
-35,2	2,251
-36,7	2,246
-38,6	2,237
-41,2	2,228
-41,3	2,126

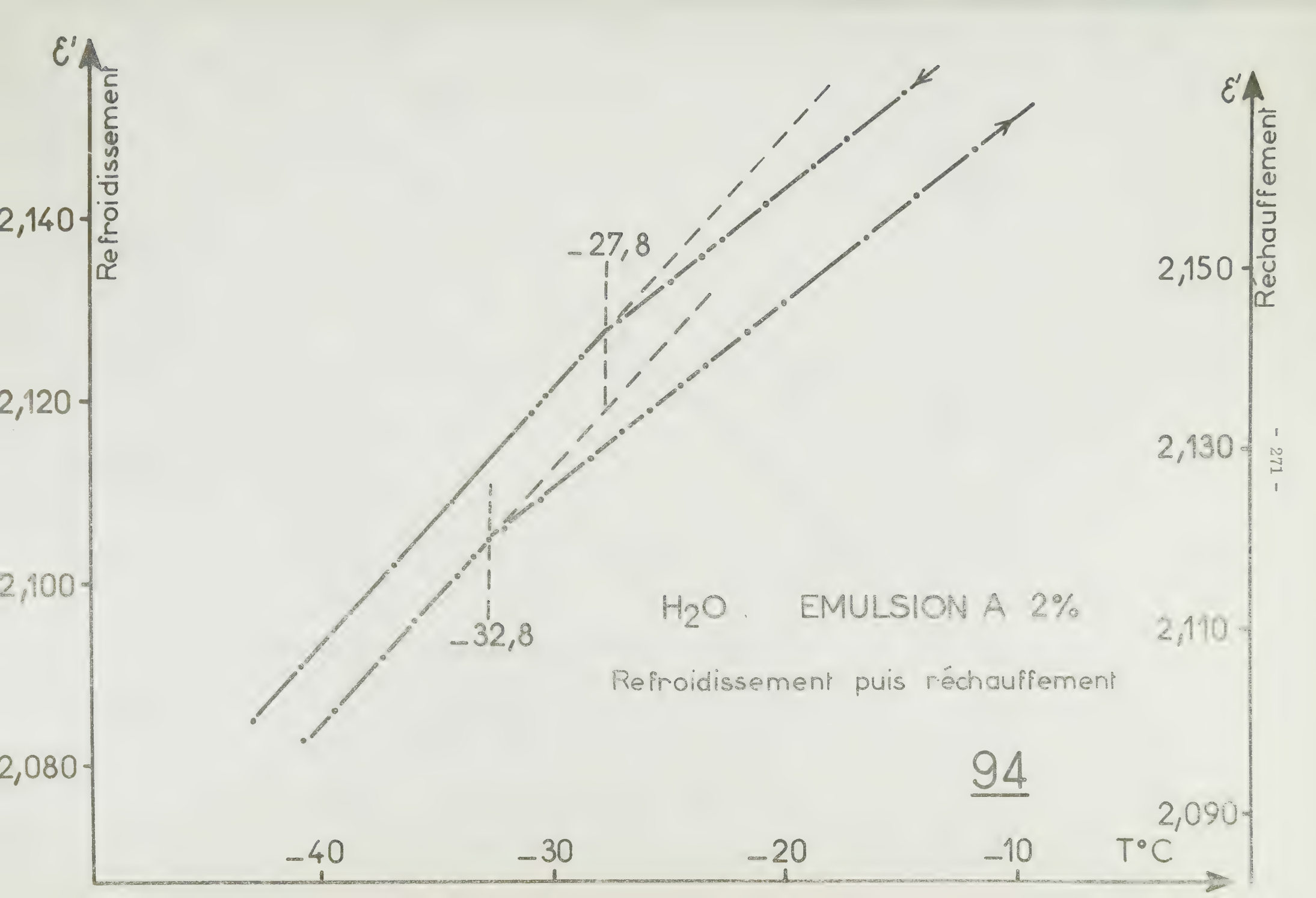
92

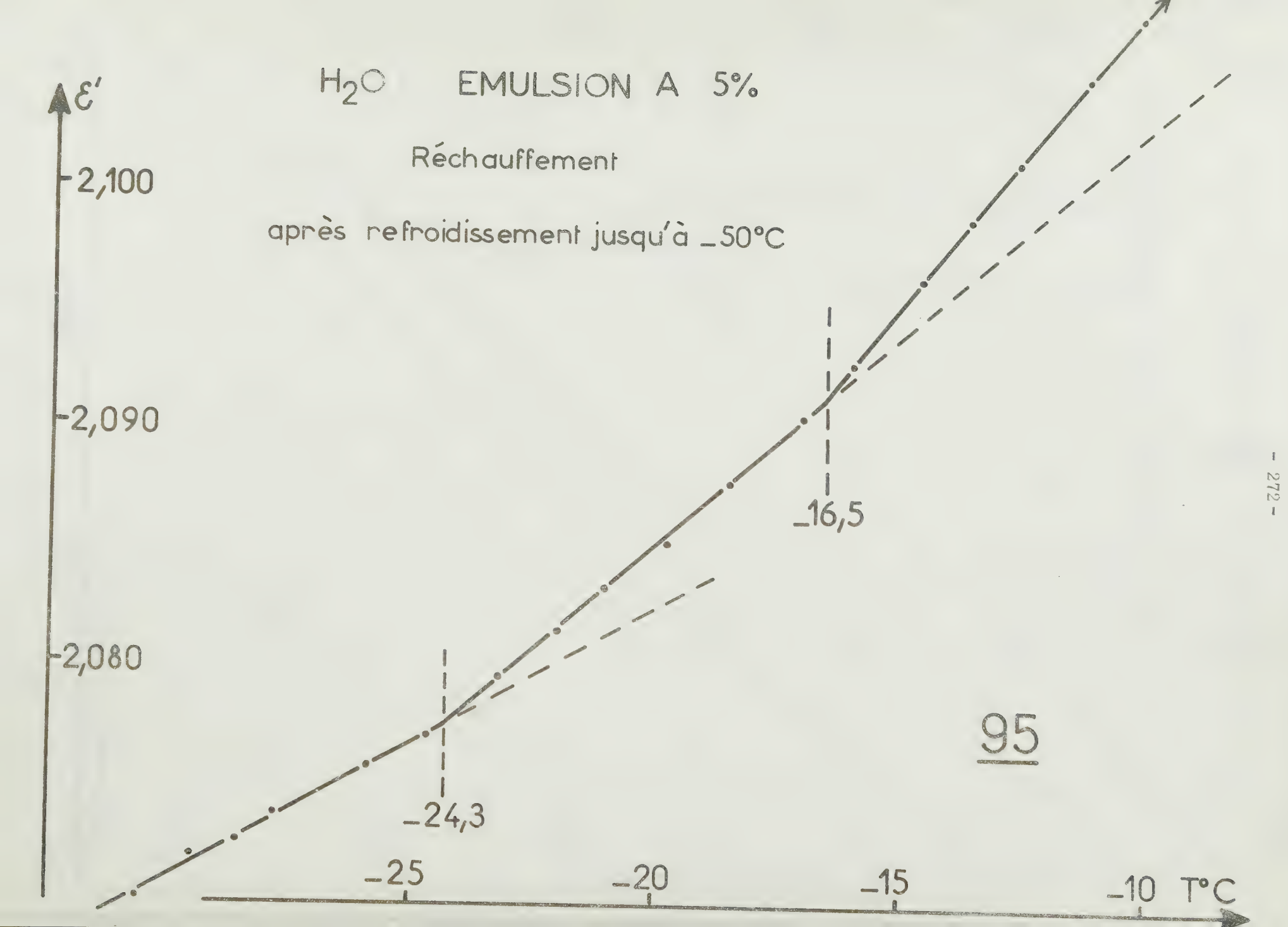
T°C ↗	ε'
-41,2	2,126
-38,0	2,129
-35,8	2,130
-33,6	2,132
-31,7	2,133
-30,0	2,135
-28,6	2,135
-27,0	2,137
-25,0	2,140
-23,6	2,142
-21,6	2,145
-19,2	2,149
-16,0	2,154
-14,1	2,157
-13,3	2,159
-12,0	2,163
-11,0	2,165
-10,5	2,166
- 9,0	2,170
- 8,0	2,172
- 6,6	2,177

H_2O EMULSION A 2%

Refroidissement puis réchauffement




ε'
Refroidissement
2,140
2,120
2,100
2,080
-27,8
-32,8
H2O EMULSION A 2%
Refroidissement puis réchauffement
94
-40
-30
-20
-10
T°C
ε'
Réchauffement
2,150
2,130
2,110
2,090


H_2O EMULSION A 5%
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à _50°C
ε'
2,100
2,090
2,080
_16,5
_24,3
95
_25
_20
_15
_10 T°C

93

T°C ↘	ε'
- 6,4	2,263
- 9,1	2,257
- 9,7	2,256
-13,0	2,248
-15,5	2,242
-18,0	2,236
-19,2	2,233
-21,0	2,230
-22,3	2,227
-24,2	2,222
-26,6	2,217
-27,4	2,215
-30,0	2,210
-32,0	2,204
-33,0	2,202
-34,3	2,198
-35,1	2,195
-36,1	2,191
-38,0	2,185
-39,2	2,180
-40,0	2,178

93

T°C ↗	ε'
-40,0	2,180
-39,0	2,183
-37,0	2,188
-35,2	2,194
-34,0	2,198
-31,7	2,204
-29,2	2,209
-25,0	2,219
-23,0	2,224
-19,2	2,232
-14,9	2,241
-12,0	2,248
- 8,0	2,257

94

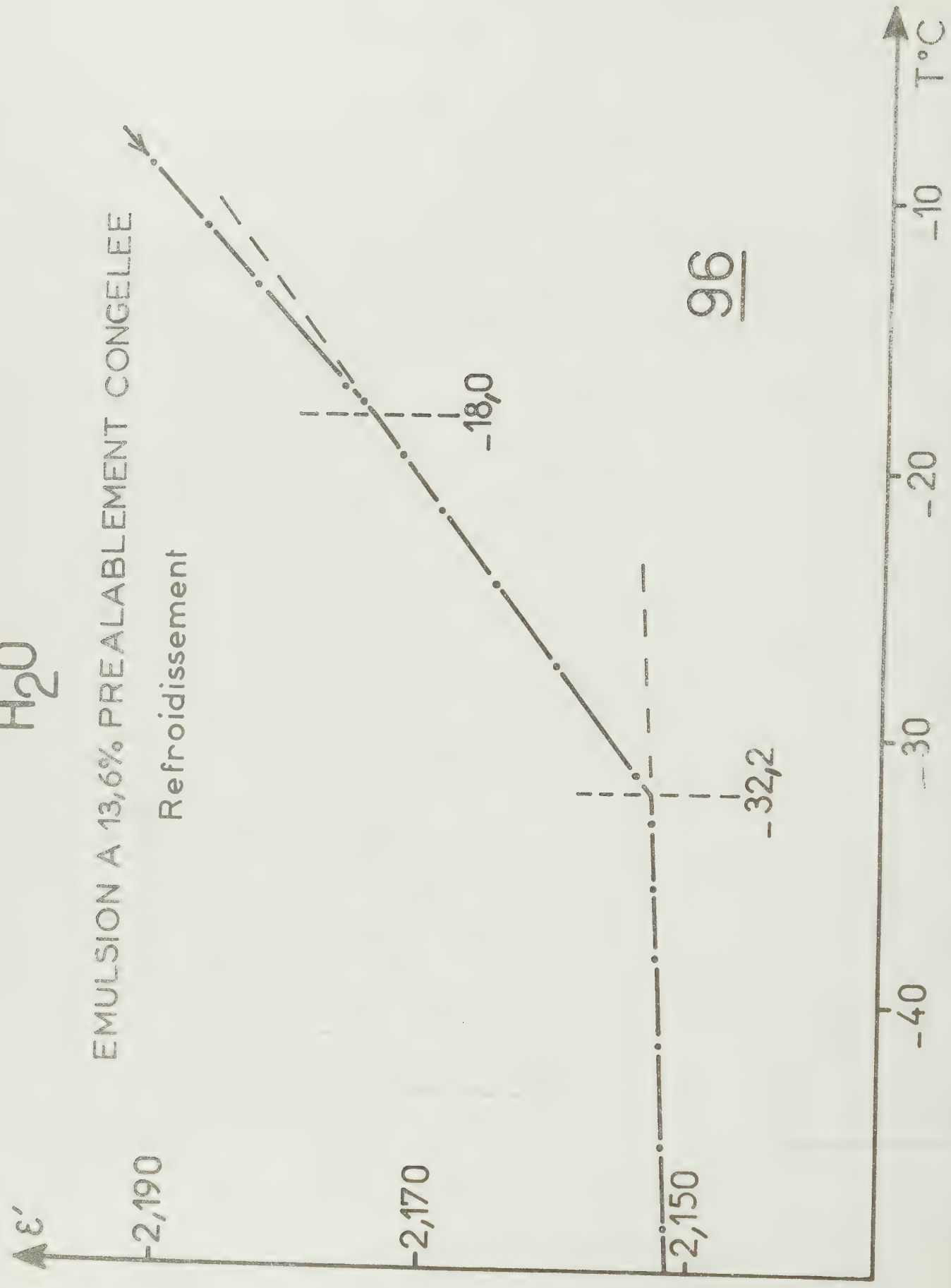
T°C ↘	ε'
-15,0	2,154
-17,5	2,149
-19,0	2,146
-21,0	2,142
-22,8	2,138
-23,6	2,136
-25,0	2,133
-27,2	2,129
-29,0	2,125
-30,5	2,121
-31,0	2,119
-34,5	2,109
-37,0	2,102
-39,0	2,097
-41,0	2,091

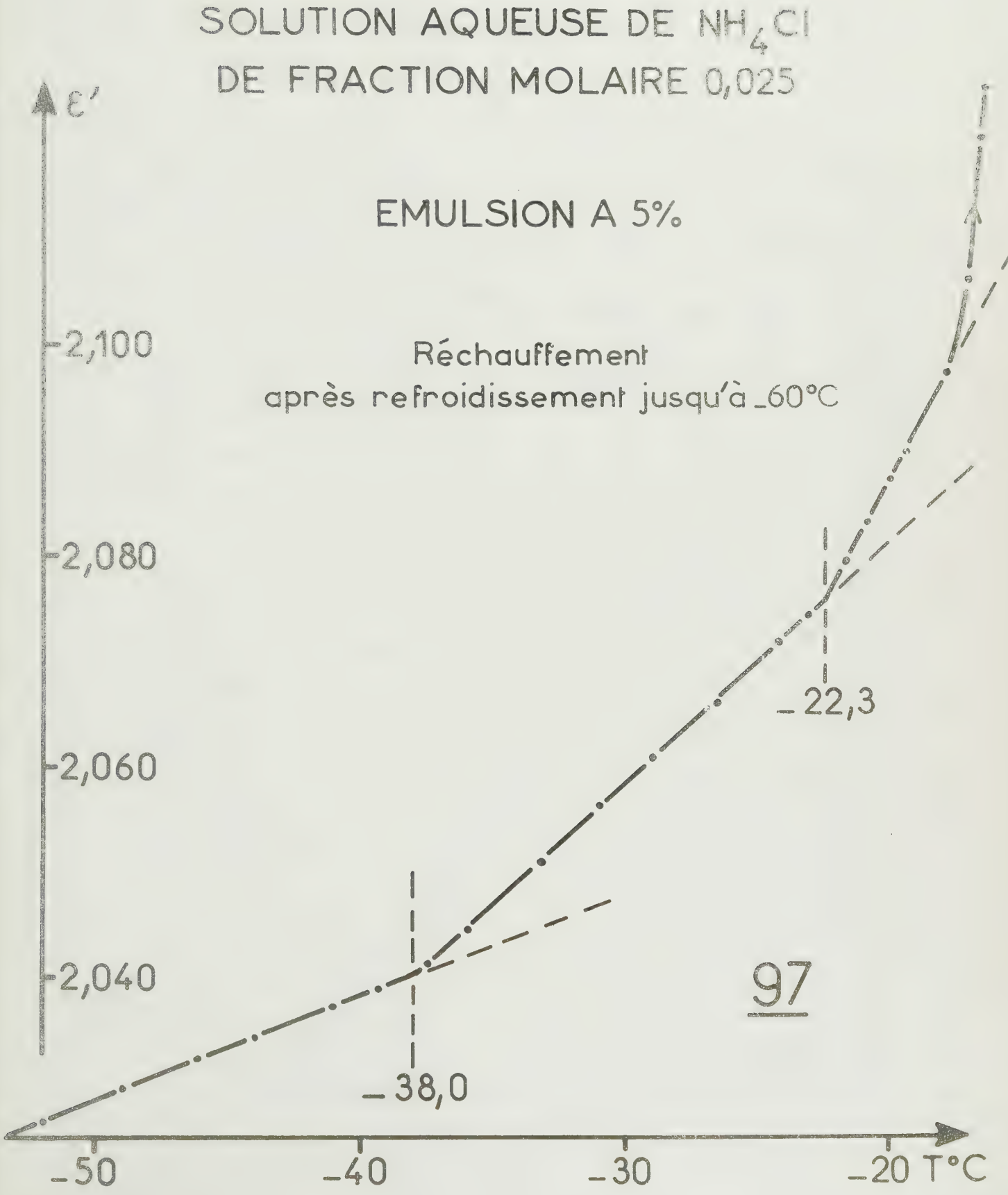
94

T°C ↗	ε'
-41,0	2,098
-39,5	2,101
-37,5	2,107
-36,0	2,111
-34,2	2,116
-33,6	2,118
-32,2	2,121
-30,6	2,124
-28,5	2,129
-27,2	2,132
-26,0	2,134
-24,6	2,137
-23,5	2,139
-21,8	2,143
-20,2	2,146
-16,5	2,153
-14,5	2,158
-12,0	2,163

95

T°C ↗	ε'
-30,6	2,0700
-29,5	2,0720
-28,6	2,0726
-27,8	2,0738
-25,9	2,0757
-24,7	2,0770
-23,2	2,0796
-22,0	2,0813
-21,1	2,0833
-19,8	2,0850
-18,5	2,0876
-17,0	2,0904
-14,6	2,0962
-13,6	2,0987
-12,6	2,1012
-11,2	2,1048
-10,1	2,1073


H2O
EMULSION A 13,6% PREALABLEMENT CONGELEE
Refroidissement
96
ε'
2,190
2,170
2,150
-18,0
-32,2
-40
-30
-20
-10
T°C


SOLUTION AQUEUSE DE NH_4Cl
DE FRACTION MOLAIRE 0,025
ε'
EMULSION A 5%
Réchauffement
après refroidissement jusqu'à -60°C
2,100
2,080
2,060
2,040
-22,3
-38,0
97
-50
-40
-30
-20 T°C

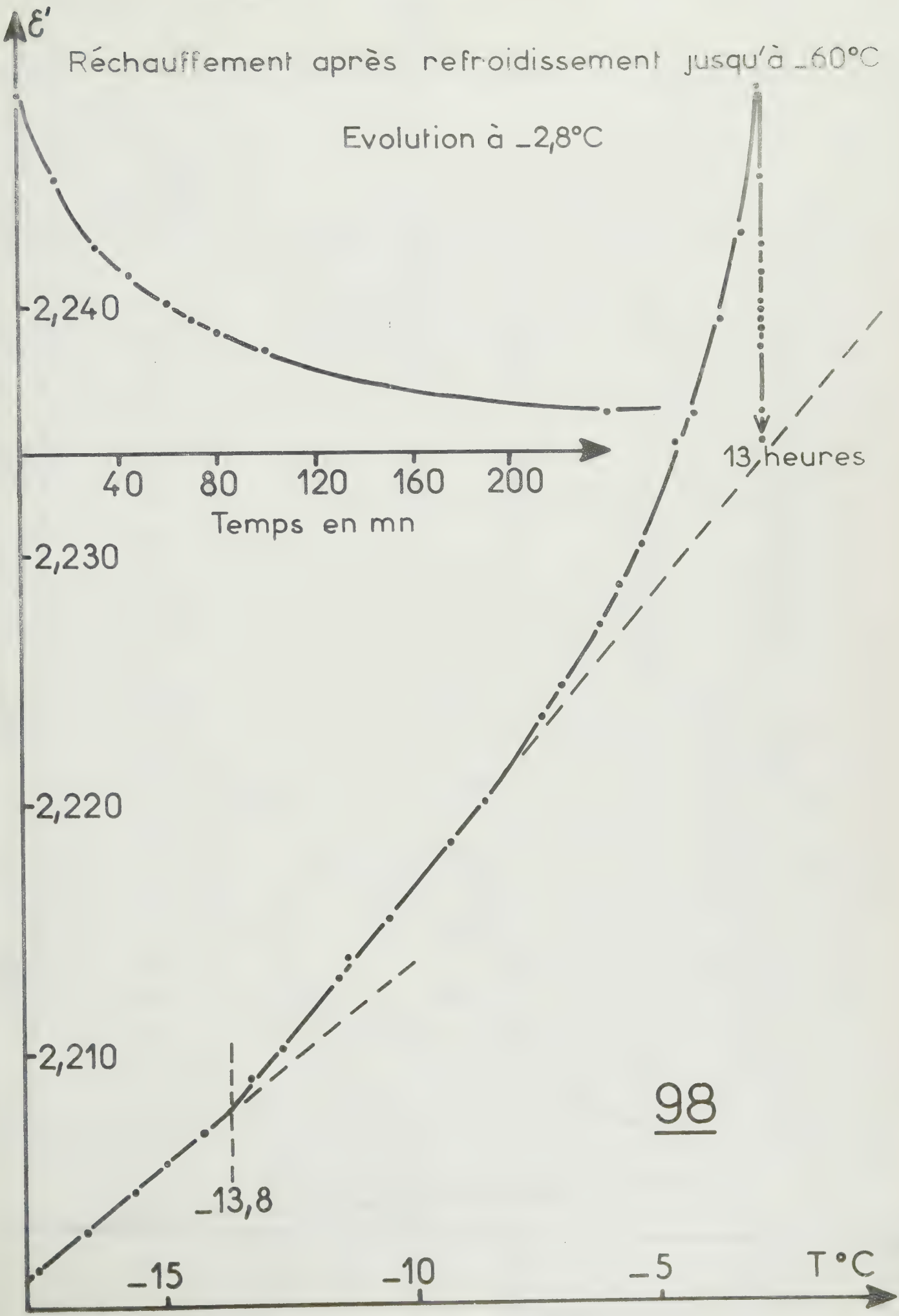
96

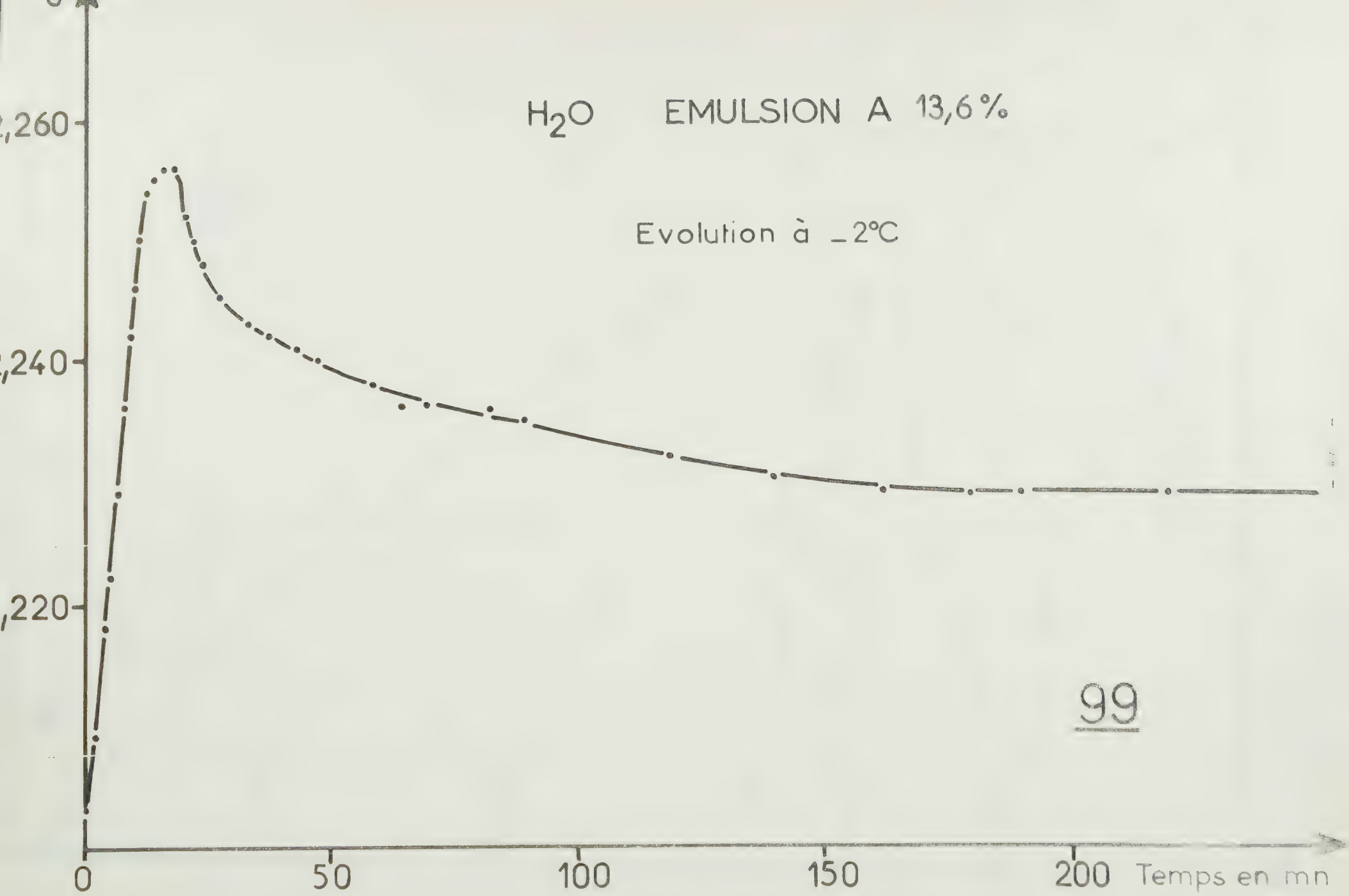
T°C ↘	ε'
- 8,5	2,1910
-11,0	2,1871
-13,2	2,1830
-17,0	2,1765
-17,5	2,1753
-19,5	2,1722
-21,5	2,1687
-24,3	2,1646
-27,3	2,1604
-31,5	2,1440
-33,3	2,1532
-35,7	2,1532
-38,2	2,1528
-41,7	2,1520
-45,4	2,1520
-48,4	2,1518

97

T°C ↗	ε'
-52,0	2,0265
-49,6	2,0295
-46,2	2,0325
-44,0	2,0345
-41,4	2,0375
-39,2	2,0390
-37,5	2,0415
-36,0	2,0445
-33,2	2,0510
-31,0	2,0565
-29,0	2,0611
-26,5	2,0662
-24,2	2,0719
-23,0	2,0745
-21,7	2,0795
-20,9	2,0835
-20,0	2,0875
-19,3	2,0899
-17,9	2,0975
-17,0	2,1065
-16,5	2,1200
-16,3	2,1250

H_2O EMULSION A 13,6%




H_2O EMULSION A 13,6 %
Evolution à _2°C
99
,260
,240
,220
0
50
100
150
200
Temps en mn

98

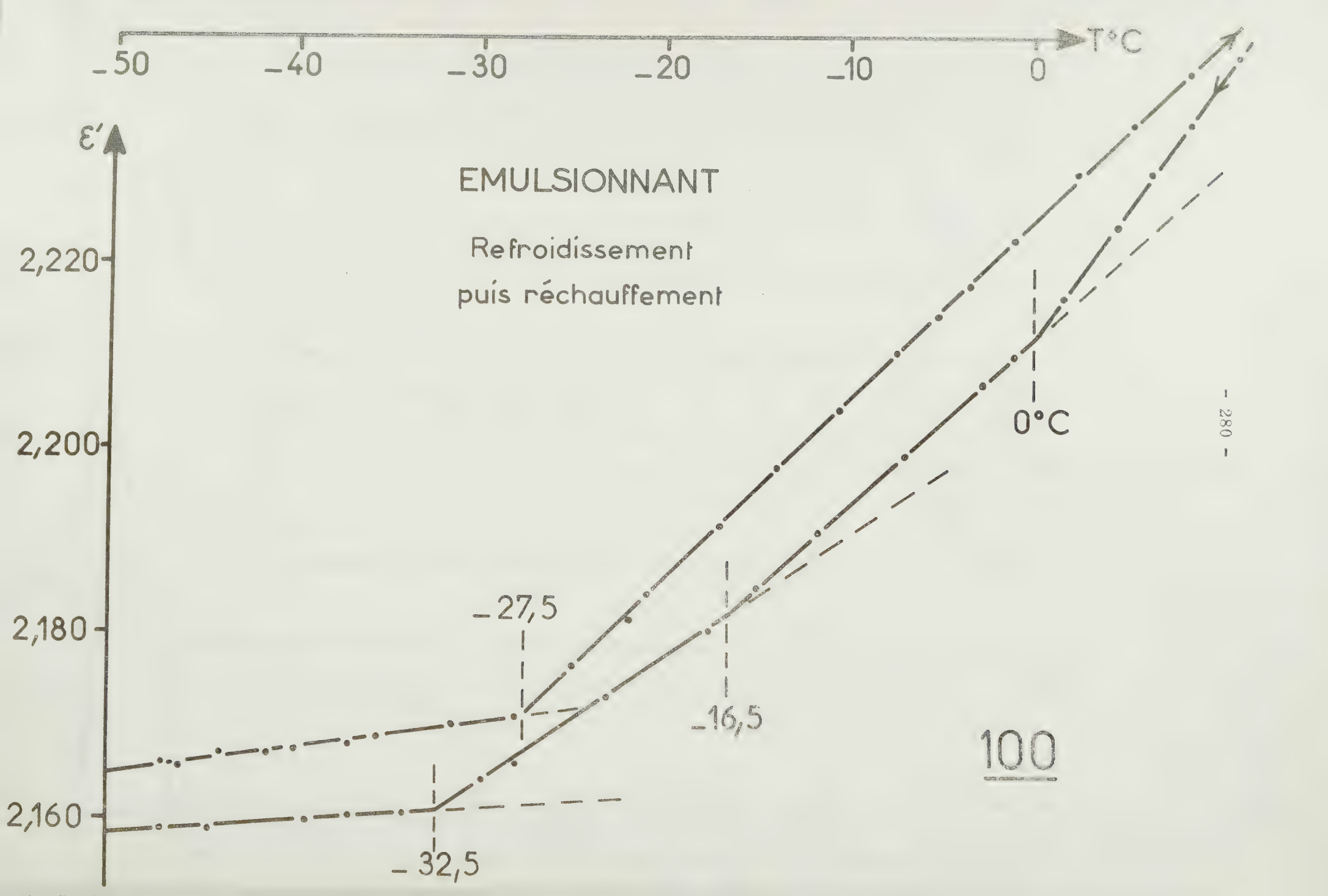
T°C ↗	ε'
-17,8	2,2015
-16,8	2,2030
-15,8	2,2045
-15,2	2,2057
-14,1	2,2068
-13,4	2,2089
-12,8	2,2102
-11,6	2,2131
-11,4	2,2138
-10,6	2,2154
- 9,3	2,2184
- 8,6	2,2200
- 7,4	2,2234
- 7,0	2,2246
- 6,2	2,2171
- 5,8	2,2287
- 5,3	2,2303
- 4,6	2,2344
- 4,2	2,2356
- 3,6	2,2394
- 3,2	2,2428
- 2,8	2,2485

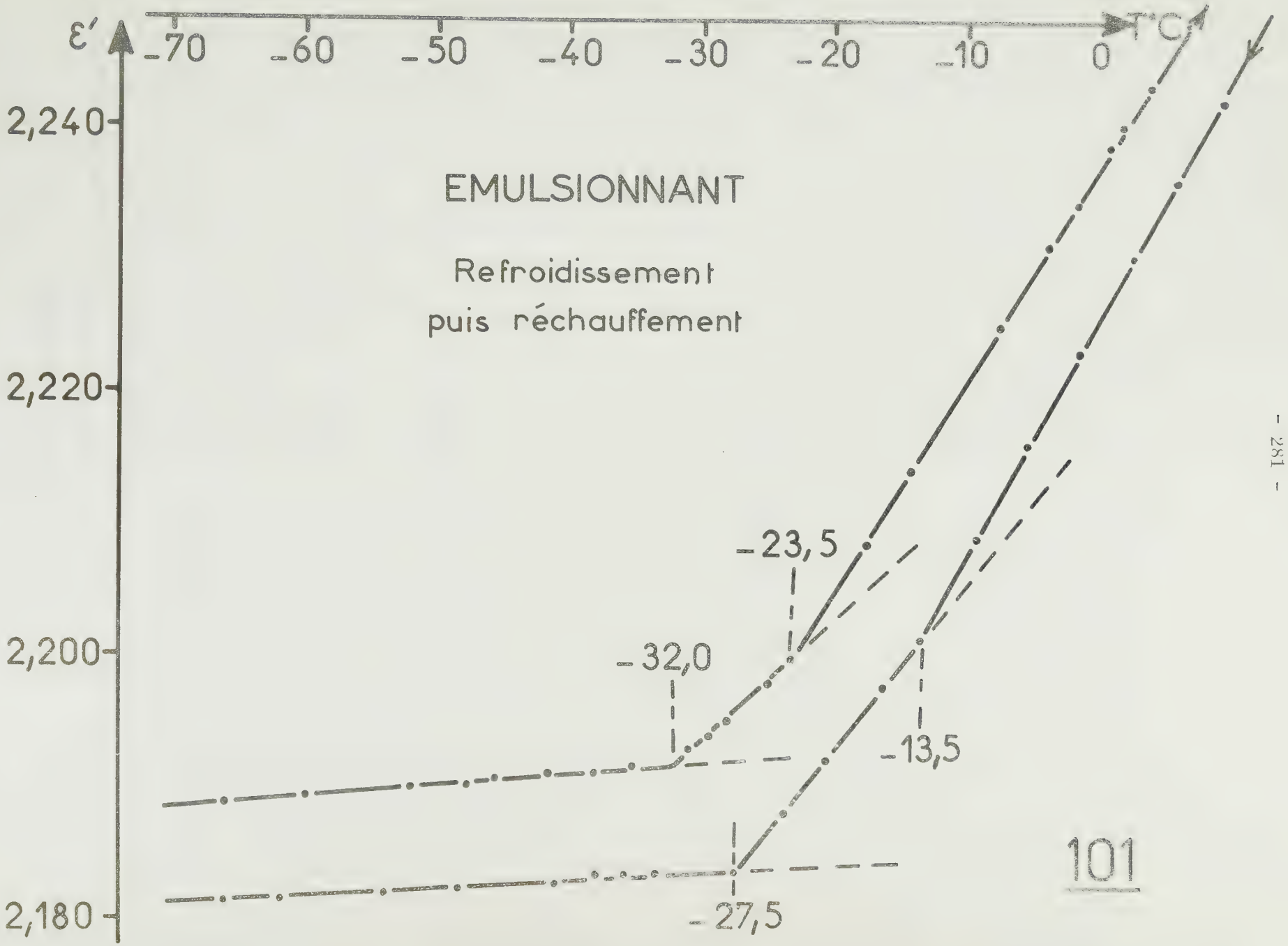
98

T = -2,8°C	
Temps en heures	ε'
0	2,2485
0,25	2,2451
0,50	2,2424
0,75	2,2413
1	2,2401
1,17	2,2394
1,33	2,2390
1,50	2,2383
3	2,2356
13	2,2345

99

T = -2°C	
Temps en minutes	ε'
0	2,203
2	2,209
4	2,218
5	2,222
7	2,229
8	2,236
9	2,242
10	2,246
11	2,250
12	2,254
14	2,255
16	2,256
18	2,256
20	2,252
22	2,248
24	2,246
27	2,245
33	2,243
37	2,242
43	2,241
47	2,240
58	2,238
64	2,236
69	2,236
82	2,236
89	2,235
119	2,232
140	2,230
162	2,229
180	2,229
190	2,229
220	2,229


T°C
-50
-40
-30
-20
-10
0
ε'
EMULSIONNANT
Refroidissement
puis réchauffement
2,220
2,200
2,180
2,160
-27,5
-16,5
-32,5
0°C
100


ε'
T°C
-70
-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
2,240
2,220
2,200
2,180
EMULSIONNANT
Refroidissement
puis réchauffement
-23,5
-32,0
-13,5
-27,5
101

100

T°C ↘	ε'
[illegible]	2,2430
8,4	2,2355
6,3	2,2300
4,4	2,2240
1,5	2,2165
- 1,0	2,2100
- 2,7	2,2070
- 7,1	2,1987
-11,7	2,1910
-15,0	2,1847
-17,5	2,1805
-23,0	2,1730
-27,9	2,1665
-29,7	2,1640
-34,0	2,1605
-37,0	2,1605
-39,2	2,1600
-44,6	2,1590
-47,0	2,1585

100

T°C ↗	ε'
-47,0	2,1660
-46,0	2,1660
-44,0	2,1670
-41,5	2,1670
-40,0	2,1675
-37,0	2,1680
-35,6	2,1685
-31,5	2,1705
-28,0	2,1710
-24,9	2,1765
-22,0	2,1820
-20,9	2,1840
-17,0	2,1917
-14,0	2,1980
-10,5	2,2040
- 7,5	2,2103
- 5,3	2,2140
- 3,5	2,2177
- 1,0	2,2223
+ 2,2	2,2300
+ 5,3	2,2355
+ 8,5	2,2410

101

T°C ↘	ε'
+ 9,5	2,2440
+ 5,6	2,2370
+ 2,2	2,2305
- 1,5	2,2335
- 5,2	2,2160
- 9,0	2,2090
-13,3	2,2010
-16,3	2,1980
-20,5	2,1920
-23,5	2,1875
-27,5	2,1835
-33,3	2,1835
-36,0	2,1835
-38,0	2,1835
-41,0	2,1825
-48,4	2,1825
-54,0	2,1820
-62,0	2,1815
-66,0	2,1815

101

T°C ↗	ε'
-60,0	2,1835
-60,8	2,1895
-52,0	2,1900
-47,5	2,1905
-45,3	2,1905
-41,6	2,1915
-38,0	2,1915
-35,0	2,1915
-31,0	2,1930
-29,6	2,1940
-28,0	2,1950
-25,0	2,1980
-23,4	2,2000
-20,6	2,2035
-17,5	2,2085
-14,0	2,2140
- 7,6	2,2250
- 4,0	2,2310
- 1,9	2,2335
+ 0,7	2,2385
+ 1,5	2,2400
+ 3,5	2,2430
+ 6,5	2,2480
+11,5	2,2555

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

1) AUTY R.P. - COLE R.H. J. Chem. Phys. (1952) 20 , 1309

2) BABIN L. C.R. Acad. Sc. (1963) 256 , 3609

3) BABIN L. Thèse Doctorat ès Sciences - BORDEAUX (1966)

4) BARBIER A. Col. Int. PAU (1968) Rés. 82 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

5) BATHIER M. - JACQUET M. - JOLY J.P. C.R. Acad. Sc. (1966) 263 , 341

6) BELL J.D. - MYATT R.W. - RICHARDS R.E. Nature (1971) 230 , 90

7) BERNAL J.D. - FOWLER R.H. J. Chem. Phys. (1933) 1 , 515

8) BERTIE J.E. - CALVERT L.D. - WHALLEY E. J. Chem. Phys. (1963) 38 , 840

9) BERTIE J.E. - CALVERT L.D. - WHALLEY E. Canad. J. Chem. (1964) 42 , 1373

10) BHANDARI R.C. - SISODIA M.L. Indian J. Pure Appl. Phys. (1964) 2 , 132

11) BLICKS H. - EGGER H. - RIEHL N. Phys. Kondens. Materie (1964) 2 , 419

12) BONED C. Col. Int. PAU (1968) Rés. 39 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

13) BONED C. Col. Int. PAU (1968) Rés. 84 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

14) BUTKOVICH T.R. J. Appl. Phys. (1959) 30 , 350

15) CAMP P.R. - KISZENICK W. - ARNOLD D. Physics of ice. Plenum Press N.Y. (1969) , 450

16) CHAPMAN I.D. J. Phys. Chem. (1968) 72 , 33

17) CLAUSSE D. Col. Int. PAU (1968) Rés. 53 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

18) CLAUSSE M. - LACHAISE J. Col. Int. PAU (1968) Rés. 8 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

19) CLAUSSE M. Thèse Doctorat ès Sciences - PAU (1971)

20) CLAUSSEN W.F. J. Chem. Phys. (1951) 19 , 259

21) CLAUSSEN W.F. J. Chem. Phys. (1951) 19 , 662

22) CLAUSSEN W.F. J. Chem. Phys. (1951) 19 , 1425

23) COLLIE C.H. - RITSON D.M. - HASTED J.B. Trans. Farad. Soc. (1946) A 42 , 129

24) COLLIE C.H. - HASTED J.B. - RITSON D.M. Proc. Phys. Soc. (1948) 60 , 145

25) COLLIE C.H. - HASTED J.B. - RITSON D.M. Proc. Phys. Soc. (1948) 60 , 71

26) CONNER W.P. - SMYTH C.P. J. Am. Chem. Soc. (1943) 65 , 382

27) COULSON C.A. - EISENBERG D. Proc. Roy. Soc. (1966) A 291 , 445

28) CUMMING W.A. J. Appl. Phys. (1952) 23 , 768

29) DANFORD M. - LEVY H.A. J. Am. Chem. Soc. (1962) 84 , 3965

30) DANIEL V.V. Dielectric relaxation. Academic Press - LONDON - (1967)

31) DAVIS C.M. Jr. - LITOVITZ T.A. J. Chem. Phys. (1965) 42 , 2563

32) DAVIS C.M. - JARZINSKI J. Adv. in molec. relax. proc. (N.L.) (1968) 1 , 155

33) DELAGE L. Thèse de 3° Cycle - PAU - (1969)

34) DELBOS G. Thèse doctorat ès Sciences - BORDEAUX - (1971) 21

35) DEMAU C. Thèse doctorat ès Sciences - BORDEAUX - (1969) 35

36) DROST-HANSEN W. J. Colloïd. Interf. Sc. (1967) 25 , 131

37) DUPUY D. Thèse doctorat ès Sciences - GRENOBLE - (1970)

38) EGELSTAFF P. Adv. Phys. (1962) 11 , 203

39) EVRARD G. Thèse doctorat ès sciences - PAU - (1971)

40) EYRING H. - SHIK JHON Mu. Chemistry (1966) 29 , 8

41) FARRANDO A. Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU - (1968)

42) FLETCHER N.H. Phil. Mag. (1968) 18 , 1287

43) FORSLIND E. Acta Polytech (1952) 115

44) FRANK H.S. - WEN W.Y. Disc. Farad. Soc. (1957) 24 , 133

45) FRANK H.S. Proc. Roy. Soc. LONDON A. (1958) 247 , 481

46) FREYMANN R. - SOUTIF M. La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod Ed. (1960)

47) FROHLICH H. Theory of dielectrics. Oxford Clarendon Press - LONDON - (1963)

48) GLEN J.W. Adv. Phys. (1958) 7 , 254

49) GLEN J.W. Sc. Prog. Oxford (1969) 57 , 1

50) GRANICHER H. Proc. Roy. Soc. A (1958) 247 , 457

51) GRANICHER H. Physics of Ice. Plenum Press N.Y. (1969) 1

52) GRANT E.H. - BUCHANAN T.J. - COOK H.F. J. Chem. Phys. (1957) 26 , 156

53) GRANT E.H. - SHACK R. Brit. J. Appl. Phys. (1967) 18 , 1807

54) HAAS C. Phys. Letters (1962) 3 , 126

55) HAGGIS G.H. - HASTED J.B. - BUCHANAN T.J. J. Chem. Phys. (1952) 20 , 1452

56) HALTENORTH H. - KLINGER J. Physics of Ice. Plenum Press N.Y. (1969) 579

57) HANAÏ T. Bull. Inst. Chem. Res. KYOTO Univ. (1961) 39 , 341

58) HASTED J.B. - RITSON D.M. - COLLIE C.H. J. Chem. Phys. (1948) 16 , 1

59) HASTED J.B. - EL SABEH S.H.M. Trans. Farad. Soc. (1953) 49 , 1003

60) HIGASHI A. - OGURO M. - FUKUDA A. J. Cryst. Growth (N.L.) (1968) 3 , 728

61) HIGASHI A. Physics of ice. Plenum Press N.Y. (1969) 197

62) HILL N. - VAUGHAN W. - PRICE A.N. - DAVIES M. Dielectric properties and molecular behaviour. Van Nostrand Reinhold Comp. LONDON (1969)

63) HOBBS M.E. - SHIK JHON Mu - EYRING H. Proc. Nation. Acad. Sc. (1966) 56 , 31

64) HOEKSTRA P. - OSTERKAMP T.E. - WEEKS W.F. J. Geophys. Res. (1965) 70 , 5035

65) HORNE R.A. Surv. Prog. Chem. (1968) 4 , 2

66) IDA M. - SAKABE Y. - NISHIMURA T. Sc. Rep. Kanazava Univ. (1968) 13 , 91

67) ITAGAKI K. J. Phys. Soc. JAPAN (1967) 22 , 427

68) JACCARD C. Helv. Phys. Acta (1959) 32 , 89

69) JACCARD C. Phys. Kondens. Materie (1964) 3 , 99

70) KETCHAM W.M. - HOBBS P.V. Phil. Mag. (1969) 19 , 1161

71) KNIGHT C.A. Canad. J. Phys. (1962) 40 , 1681

72) KNIGHT C.A. J. Geol. (1962) 70 , 240

73) KOPP M. Surf. Sc. (1967) 7 , 302

74) KVAJIC G. - BRAJOVIC V. - POUNDER E.R. Physics of ice. Plenum Press N.Y. (1969) , 120

75) LACHAISE J. - CLAUSSE M. Col. Int. PAU (1968) Rés. 7 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

76) LAFARGUE C. Thèse doctorat ès Sciences PARIS (1952)

77) LAFARGUE C. - BABIN L. Proc. of the XIIth. Col. Ampère BORDEAUX (1963) 374

78) LAMB J. Trans. Farad. Soc. (1946) 42A , 238

79) LAMB J. - TURNEY A. Proc. Phys. Soc. LONDON (1949) B 62 , 272

80) LANE J.A. - SAXTON J.A. Proc. Roy. Soc. LONDON (1952) A.213 , 400

81) LECHENAUD J. Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU - (1968)

82) LE PETIT J.P. J. Phys. Rad. (1963) 24 , 409

83) LE PETIT J.P. Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX - (1963)

84) LE PETIT J.P. Col. Int. PAU (1968) Rés. 12 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

85) LE PETIT J.P. Col. Int. PAU (1968) Rés. 13 B.S.C.N.R.S. 30.160.1639

86) LE PETIT J.P. - LECHENAUD J. - LACHAISE J. Col. Int. PAU (1968) Rés. 10 B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

87) LE PETIT J.P. - FARRANDO A. - LECHENAUD J. - REESS J. Col. Int. PAU (1968) Rés. 11 B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

88) LE PETIT J.P. - FARRANDO A. Col. Int. PAU (1968) Rés. 14 B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

89) LERE-PORTE M. Thèse doctorat ès Sciences PAU (1970)

90) LEWIN L. Jour. I.E.E. (1947) 94 , 65

90) LLIBOUTRY Traité de Glaciologie - Masson (1964 - 1965)

91) LUYET B.J. - SAGER D. - GEHENIO P.M. Biodynamica 10 (1967) 207 , 123

92) MACKLIN W.C. - RYAN B.F. J. Atm. Sc. (1965) 22 , 452

93) MAENO N. Canad. J. Phys. (1968) 46 , 313

94) MARCHI R.P. - EYRING H. J. Phys. Chem. (1964) 68 , 221

95) MARIN B. La structure de l'eau liquide. Rapport (1969) C.E.A. - R - 3775

96) M. I. T. Tables of dielectric materials. Massachusetts Institute of Technology (1953)

97) MONGE P. Thèse doctorat ès Sciences - BORDEAUX-PAU - (1968)

98) MÜLLER - KRUMBHAAR H. Physics of Ice. Plenum Press N. Y. (1969) 132

99) NEMETHY G. - SCHERAGA H.A. J. Chem. Phys. (1962) 36 , 3382

100) NEMETHY G. - SCHERAGA H.A. J. Chem. Phys. (1964) 41 , 680

101) NEMETHY G. Criobiology (1966) 3 , 10

102) NOLL G. Physics of ice. Plenum Press N. Y. (1969) 113

103) NYE J.F. - FRANK F.C. Symposium of the hydrology of glaciers. CAMBRIDGE (1969)

104) O'NEIL J. - ADAMI L.H. J. Phys. Chem. (G.B.) (1969) 73 , 1553

105) ORENTLICHER M. - VOGELHUT P.O. J. Chem. Phys. (1966) 45 , 4719

106) ONSAGER L. - RUNNELS L.K. Proc. Natio. Acad. Sc. (1963) 50 , 208

107) ONSAGER L. - RUNNELS L.K. J. Chem. Phys. (1969) 50 , 1089

108) PAULING L. Hydrogen bonding. HADZI - YOUGOSLAVIE (1959) 1

109) RAMSEIR R.O. J. Appl. Phys. (1967) 38 , 2553

110) REESS J. Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU - (1968)

111) REYNOLDS J.A. - HOUGH G. Proc. Phys. Soc. Section BT (1957) 10 , 769

112) RUNDLE R.E. J. Chem. Phys. (1953) 21 , 1311

113) RUNDLE R.E. J. Chem. Phys. (1954) 22 , 344

114) RUNDLE R.E. J. Chem. Phys. (1955) 59 , 680

115) RUNNELS L.K. Physics of ice. Plenum Press N.Y. (1969) 514

116) SAINT-GUIRONS H. - EVRARD G. Col. Int. PAU (1968) Rés. 79 B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

117) SAMOILOV O. Ya. Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydratation of ions. (Trans. D.J.G. IVES) Consultant Bureau N.Y. (1965)

118) SAMOILOV O. Ya. Disc. Farad. Soc. (1957) 24 , 141

119) SAVOIGNAC M. D.E.S. PAU (1967)

120) SAXTON J. Proc. Roy. Soc. LONDON (1952) 213 , 473

121) SAXTON J.A. - LANE J.A. Tables of dielectric dispersion. Un. State depart of commerce, National Bureau of Standards (1958) 589

122) SERVANT Y. Thèse doctorat ès Sciences - BORDEAUX (1968) 73 - Ann. Phys. (1969) 4 , 593

123) SHIK JHON Mu. Dissert Abstr. B (1967) 28 , 135

124) SLIE W. - DONFOR A. - LITOVITZ T. J. Chem. Phys. (1966) 44 , 3712

125) SMYTH C.P. Dielectric behaviour and structure. Mac Graw Hill Book Co. (1955)

126) TILLER W.A. J. Cryst. Growth (1969) 6 , 77

127) TRUBY F.K. J. Appl. Phys. (1955) 26 , 1416

128) VICQ S. Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX - (1968)

129) WALRAFEN G.E. J. Chem. Phys. (1964) 40 , 3249

130) WEISS E. - GERDES E. - HOFFMANN Z. Z. Physik. Chem. (1965) 228 , 51

131) WEISSMAN H. - COHAN N.V. J. Chem. Phys. (1965) 43 , 119

132) WHALLEY E. Physics of ice. Plenum Press N.Y. (1969) 19

133) WICKE E. Angew. Chem. Inter. Ed. Engl. (1966) 5 , 106

134) WORZ O. - COLE R.H. J. Chem. Phys. (1969) 51 , 1546

135) WYLIE R.G. - DAVIES D.K. - CAW W.A. Nature (1962) 196 , 466

136) XANS P. Thèse doctorat ès Sciences PAU (1970)

Les noms des auteurs qui ont fait part de communications privées ne sont pas rapportés dans cette bibliographie.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

PAU, le Septembre 1971

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M. DESCOTES